

**DONOR-AKZEPTOR-SUBSTITUIERTE
CYCLOPENTADIENYL-ANIONEN UND -KATIONEN**

Thomas Geßner

Donor-akzeptor-substituierte
Cyclopentadienyl-Anionen und -Kationen

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Thomas Geßner
aus Balduinstein

1986

1. Berichterstatter: Professor Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Professor Dr. Günther Szeimies

Der Fakultät eingereicht am: 25.09.1986

Mündliche Prüfung am: 30.10.1986

Meinen Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554622_0009

Wir ergreifen keine Idee, sondern die
Idee ergreift uns und knechtet uns
und peitscht uns in die Arena hinein,
daß wir, wie gezwungene Gladiatoren,
für sie kämpfen.

(Heinrich Heine)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1982 bis Juni 1986 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt. Meinem geschätzten Lehrer danke ich herzlich für die wertvollen Ratschläge, zahlreichen Anregungen, seine engagierte Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten und für das mir entgegengebrachte Vertrauen und Wohlwollen.

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danke ich:

- meinen Kolleginnen und Kollegen für die kameradschaftliche und kooperative Atmosphäre im Arbeitskreis sowie für viele Diskussionen und wertvolle Anregungen;
- Herrn Dr. Hans-Ulrich Wagner für die Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen und für kritische Diskussionen;
- Herrn Clemens Schlierf für die zuverlässige und geschickte Mitarbeit am experimentellen Programm;
- Frau Christa Korb für die rasche Erledigung zahlreicher Arbeiten am Rechner und für die Auswertung der Elektronenspektren;
- Herrn Harald Schuster, Herrn Thomas Basché, Herrn Norbert Steiner, Herrn Horst F. Runzler, Herrn Wolfgang Schmid und Frau Johanna Lindinger für ihre eifrige Mitarbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums;
- Herrn Dr. G. Heywang, Herrn Dr. R. Dhein und Herrn Dr. R. Merten, Bayer AG, Leverkusen, für die Leitfähigkeitsmessung und die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse;
- Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die zuverlässige Ausführung der Mikroanalysen;
- Herrn H. Huber, Herrn R. Seidl, Frau I. Bünting, Frau E. Jung-

mann, Frau C. Rohrmeier, Frau I. Kronseder, Frau I. Janetschek und Herrn S. Kundu für die rasche Anfertigung der Spektren;

- meinem Kollegen Wolfgang Frank für sorgfältiges Korrekturlesen;
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Allgemeiner Teil	16
1. Donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadiene	16
1.1. Allgemeines	16
1.2. Synthese donor-akzeptor-substituierter Cyclopentadiene	20
1.2.1. 4,5-Dimethoxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitril (<u>54</u>)	20
1.2.1.1. Herstellung von <u>54</u>	20
1.2.1.2. Spektroskopische Daten von <u>9</u> und <u>54</u>	22
1.2.2. Aminosubstituierte Cyclopentadiendicarbonitrile	26
1.2.2.1. Umsetzung von <u>9</u> mit Monoaminen	26
1.2.2.2. Spektroskopische Daten von <u>58</u> und <u>59</u>	27
1.2.3. Diaminosubstituierte Cyclopentadiendicarbonitrile	29
1.2.3.1. Umsetzung von <u>9</u> bzw. <u>53</u> mit Diaminen	30
1.2.3.2. Spektroskopische Daten von <u>63a-d</u> und <u>64a,b</u>	31
2. Stabile donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienyl-Anionen und -Kationen	39
2.1. Donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienyl-Anionen	39
2.1.1. Literaturübersicht	39
2.1.2. Synthese donor-akzeptor-substituierter Cyclopentadienyl-Anionen	41
2.1.3. Spektroskopische Daten von <u>74-77</u>	43
2.1.4. Basizität der Anionen <u>74-76</u>	50
2.1.5. Oxidation von <u>75</u>	59
2.1.5.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen	59
2.1.5.2. Oxidation von <u>75</u> mit Iod	60
2.2. Donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienyl-Kationen	62
2.2.1. Literaturübersicht	62
2.2.2. Synthese donor-akzeptor-substituierter Cyclopentadienyl-Kationen	64

2.2.3.	Spektroskopische Daten von <u>85</u> und <u>96</u>	65
2.2.4.	Redoxreaktionen von <u>85</u> und <u>96</u>	76
2.2.4.1.	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	76
2.2.4.2.	Reduktion von <u>85</u> mit Iodid	80
2.3.	Dehydrierung von donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadienen	81
2.3.1.	Allgemeines	81
2.3.2.	Synthese von 4H-Cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-1,3-dicarbonitrilen (<u>116</u> , <u>117</u> , <u>118</u>)	84
2.3.3.	Spektroskopische Daten von <u>116-118</u>	86
2.3.4.	Versuche zur Herstellung von 1H-Cyclopenta-[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitrilen	91
2.3.5.	Versuche zur Herstellung von <u>96</u> aus <u>118</u>	92
2.4.	Das Pentamethincyanin <u>120</u> - ein offenkettiges Vergleichssystem für <u>85</u>	93
2.4.1.	Allgemeines	93
2.4.2.	Synthese des Pentamethincyaninsalzes <u>120</u>	95
2.4.3.	Spektroskopische Daten von <u>126</u> und <u>120</u>	96
2.4.4.	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an <u>120</u>	101
2.4.5.	Reaktionen von <u>126</u> und <u>120</u>	103
2.4.5.1.	Anionenaustausch bei <u>120</u>	103
2.4.5.2.	Spektroskopische Daten von <u>129</u>	103
2.4.5.3.	Cyclisierungen von <u>126</u> und <u>120</u> zum 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbonitril (<u>132</u>) und 3,5-Pyridindicarbonitril (<u>133</u>)	105
2.4.5.4.	Hydrolyse von <u>120</u> zum Merocyanin <u>134</u> und Oxonol <u>135</u>	106
2.4.5.5.	Spektroskopische Daten von <u>134</u> und <u>135a,b</u>	107
2.5.	Diskussion der Aromatizität bzw. Antiaromatizität	111
2.5.1.	Fragestellungen	111
2.5.2.	Ringstromeffekte	112
2.5.3.	Resonanzenergien	132
2.5.4.	Die Rolle der HOMO-LUMO-Energiedifferenz	137
2.5.5.	Zusammenfassung	150
3.	Donor-akzeptor-substituierte Fulvene und (Hetero)fulvalene	151
3.1.	Das erste charakterisierte donor-akzeptor-substituierte Pentafulvalen	151

3.1.1.	Literaturübersicht	151
3.1.2.	Herstellung des Fulvalens <u>182</u>	153
3.1.3.	Spektroskopische Daten von <u>182</u>	154
3.1.4.	Reduktion und Oxidation des Fulvalens <u>182</u>	156
3.1.4.1.	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	156
3.1.4.2.	Oxidation von <u>182</u> zum Radikalkationsalz <u>185</u>	159
3.1.4.3.	Spektroskopische Daten von <u>185</u>	159
3.2.	Donor-akzeptor-substituierte Pentafulvene	160
3.2.1.	Allgemeines	160
3.2.2.	Umsetzungen von <u>63c</u> mit Benzaldehyden	162
3.2.2.1.	Herstellung von 6-Arylfulvenen	162
3.2.2.2.	Spektroskopische Daten von <u>197</u> , <u>198</u> und <u>199</u>	163
3.2.3.	Umsetzungen von <u>54</u> , <u>63c</u> und <u>64b</u> mit Dimethylformamiddiethylacetal	170
3.2.3.1.	Herstellung von 6-Dimethylaminofulvenen	170
3.2.3.2.	Spektroskopische Daten von <u>203</u> , <u>204</u> und <u>205</u>	171
3.2.4.	Umsetzungen von <u>63c</u> mit Schwefelkohlenstoff	178
3.2.4.1.	Herstellung von 6,6-Bis(methylthio)fulvenen	178
3.2.4.2.	Spektroskopische Daten von <u>210a,b</u>	179
3.3.	Donor-akzeptor-substituierte 1-Thia-4-aza- und 1,4-Dithiafulvalene	182
3.3.1.	Literaturübersicht	182
3.3.2.	Herstellung von 1-Thia-4-aza- und 1,4-Dithiafulvalenen	184
3.3.3.	Spektroskopische Daten von <u>212b</u> und <u>226-235</u>	187
3.3.4.	Oxidation des 1-Thia-4-azafulvalens <u>227a</u> und des 1,4-Dithiafulvalens <u>233</u>	196
3.3.4.1.	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	196
3.3.4.2.	Herstellung von Radikalkationsalzen und einem Dikationsalz	200
3.3.4.3.	Spektroskopische Daten von <u>236a,b</u> , <u>238</u> , <u>239</u> und <u>244</u>	203
4.	Donor-akzeptor-substituierte (1-Pyridinio)-cyclopentadienide	208
4.1.	Bisherige Synthesewege zu (1-Pyridinio)cyclopentadieniden	208
4.2.	Versuche zur Herstellung von Halogencyclopentadienen	209

4.3.	Versuche zur Herstellung von Diazocyclopentadienen	210
4.3.1.	Reaktion von <u>63c</u> mit Tosylazid	210
4.3.2.	Reaktionen von <u>63a,b</u> und <u>64a</u> mit Tosylazid	211
4.3.3.	Spektroskopische Daten von <u>251</u> und <u>252</u>	214
4.4.	Versuch zur Herstellung eines Ferrocens	216
4.5.	Umsetzungen des Cyclopentadienylumsalzes <u>85</u> mit Pyridinen - ein neuer Syntheseweg zu (1-Pyridinio)cyclopentadieniden	217
4.5.1.	Herstellung von Cyclopentadienylpyridiniumsalzen	217
4.5.2.	Spektroskopische Daten von <u>258</u> , <u>259</u> und <u>260</u>	219
4.5.3.	Deprotonierung der Salze <u>258</u> , <u>259</u> und <u>260</u>	221
4.5.4.	Spektroskopische Daten von <u>261</u> und <u>263</u>	225
C.	Experimenteller Teil	230
D.	Zusammenfassung	262
E.	Literaturverzeichnis	269
F.	Anhang	288
a)	Allgemeiner Teil	288
1.	1-[4-(1-Pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridinium-bis(tetrafluoroborate) (<u>266a-e</u>) - Ausgangsverbindungen für (1-Pyridinio)cyclopentadienide	288
2.	(1-Pyridinio)cyclopentadienide	292
2.1.	Umsetzung von (1-Pyridinio)cyclopentadienid (<u>1</u>) mit 2-(Methylthio)-1,3-benzthiazolium-tetrafluoroborat (<u>212b</u>)	292
2.2.	(1-Pyridinio)cyclopentadienide mit Akzeptorresten am Pyridinring	295
2.3.	(1-Pyridinio)cyclopentadienide mit Akzeptorresten am Cyclopentadienring	298
2.3.1.	Herstellung von 1,2,3,4-Tetracyan-5-(1-pyridinio)-cyclopentadieniden	298
2.3.2.	Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrabrom-5-(1-pyridinio)-cyclopentadienid (<u>247</u>) mit N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff	301

2.4.	Röntgenstrukturanalyse von 3,4-Dibrom-2,5-bis(dicyanmethylen)-1-(1-pyridinio)-3-cyclopenten-1-id (<u>286</u>)	309
b)	Experimenteller Teil	314
c)	Literaturverzeichnis	325

Verwendete Abkürzungen

A	Akzeptor	
Ac	Acetyl	
n-BuLi	n-Butyllithium	
d	Tag(e)	
DMF	Dimethylformamid	
DMFA	Dimethylformamiddiethylacetal	
DMSO	Dimethylsulfoxid	
Do	Donor	
Et	Ethyl	
h	Stunde(n)	
KOtBu	Kalium-tert-butylat	
Me	Methyl	
min	Minuten	
Ph	Phenyl	
Py	Pyridin	
RT	Raumtemperatur	
Tos	Tosyl	
s	stark	} (IR-Spektren)
m	mittelstark	
w	schwach	
S	Schulter	(UV/VIS-Spektren)
s	Singulett	} (NMR-Spektren)
d	Dublett	
t	Triplett	
q	Quartett	
m	Multiplett	
mc	bei ... zentriertes Multiplett	

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

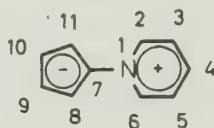
Die Bedeutung der Donor-Akzeptor-Substitution als farbvertiefendes Prinzip fand erstmals ihren Ausdruck in der von O.N. Witt¹ entwickelten ersten umfassenderen chemischen Farbstofftheorie². In der 1876 vorgelegten Arbeit unterschied er zwischen chromophoren Gruppen (in der heutigen Nomenklatur den Akzeptorgruppen entsprechend), die vereint mit Aromaten Chromogene genannt wurden, und farbverstärkenden sogenannten auxochromen³ Gruppen (den Donorgruppen entsprechend). Später wurden die Witt'schen Chromophore als Antiauxochrome^{2a,4} bezeichnet.

Unter dem Chromophor eines Moleküls versteht man heute das gesamte konjugierte π -Elektronensystem^{5,6}. Die Kenntnis des Grundchromophors eines Farbstoffes ist von großem heuristischem Interesse⁷. Eine einheitliche Klassifizierung farbiger π -Systeme⁸ steht noch aus. In allen Einteilungen von allgemeiner Bedeutung^{8b-d} ist die Klasse der Charge-Transfer-Chromophore (entspricht den "donor-acceptor chromogens") aufgeführt.

Moleküle, deren höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO) hauptsächlich im Donorteil und deren tiefstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO) hauptsächlich im Akzeptorteil des Moleküls lokalisiert sind, zeigen bei optischer Anregung einen intramolekularen Charge-Transfer (CT)⁹. Die resultierende längstwellige Absorptionsbande wird als intramolekulare CT-Bande bezeichnet und entspricht einem Elektronenübergang vom HOMO in das LUMO^{6,8d}. Die Lage des Absorptionsmaximums der CT-Bande kann durch Lösungsmittel und durch Substituenten beeinflusst werden^{8d}.

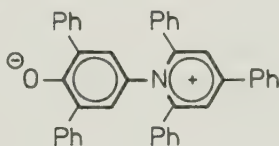
Eines dieser Moleküle mit intramolekularem Charge-Transfer ist (1-Pyridinio)cyclopentadienid (1)¹⁰⁻¹². Bei der optischen Anregung des Ylids 1 wird die Polarität des Moleküls verringert^{13,14}. Polare Lösungsmittel stabilisieren deshalb den Grundzustand besser als den weniger polaren Anregungszustand, was eine hypsochrome¹⁵ Verschiebung der CT-Bande verursacht. Eine solche Lösungsmittelabhängigkeit nennt man negative

Solvatochromie¹⁶. (Die umgekehrte Abhängigkeit wird als positive Solvatochromie bezeichnet.)



1

Die stark solvatochromen Eigenschaften des mit 1 verwandten Pyridiniophenolats 2 wurden zur Aufstellung einer Skala der Solvenspolaritäten herangezogen¹⁷.

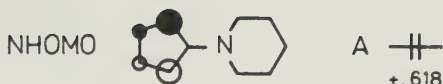
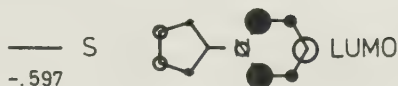


2

Wie kann die Lage der CT-Bande von 1 durch Substituenten beeinflusst werden? Eine Betrachtung der HMO-Grenzorbitale von 1¹⁸ (s. Abb. 1) zeigt, daß Akzeptorreste (Donorreste) am Pyridinteil besonders an den Positionen 2, 4 und 6 das LUMO stärker absinken (anheben) als das HOMO. Donorreste (Akzeptorreste) am Cyclopentadienteil heben (senken) das HOMO stärker an (ab) als das LUMO, besonders an den Positionen 9 und 10. Donorreste an den Positionen 8 und 11 wirken vor allem auf das nächste, energetisch nur wenig tieferliegende antisymmetrische NHOMO, das dann zum HOMO werden könnte.

Abbildung 1: Grenzorbitale von 1 nach HMO

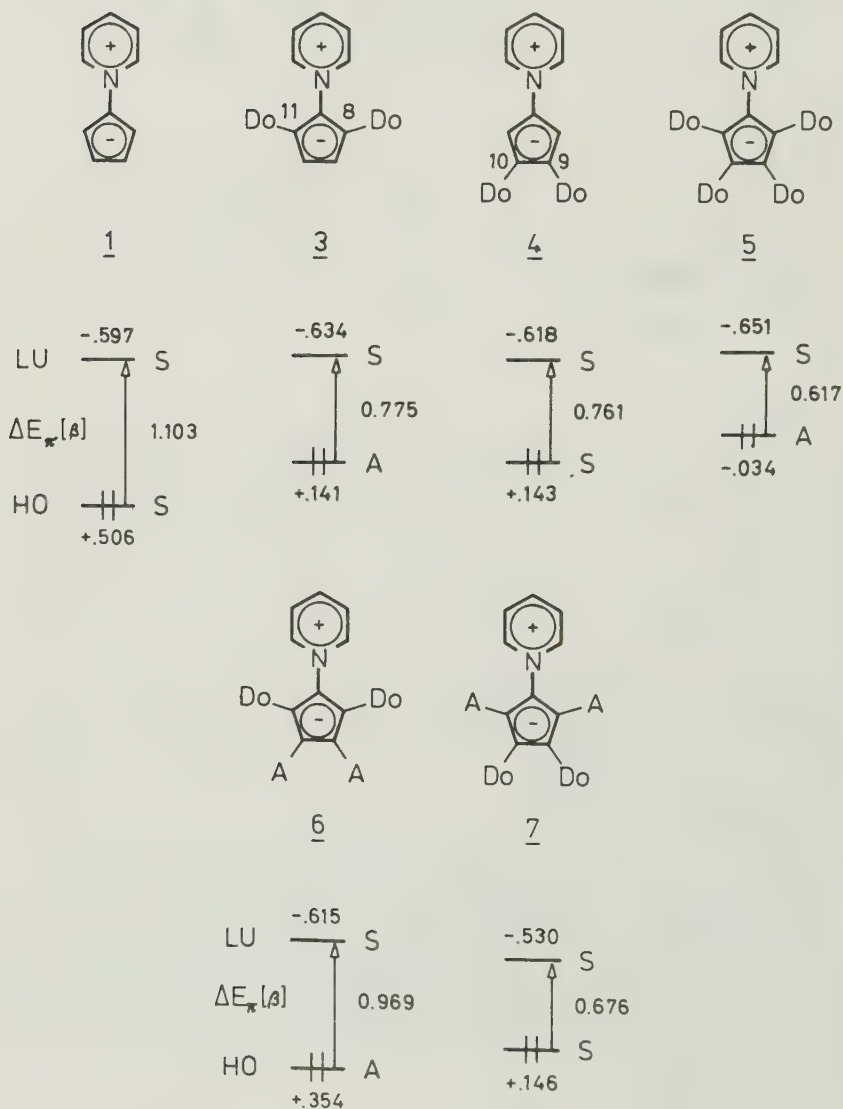
$$(\alpha_N = \alpha_C + 1.5 \beta; \beta_{CN} = \beta_{CC})$$



Die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten über (1-Pyridinio)-cyclopentadienide^{10,13b,19} stehen in Einklang mit der Theorie. Es wurden hauptsächlich die Substituenteneffekte im Pyridinteil untersucht. Akzeptorreste wie Chlor^{19f}, Amid-^{13b}, Ester-^{19f}, Cyan-^{19f,k}, Vinyl-^{19b} und Pyridingruppen^{19k}, Ring-N-Atome^{19f} und anellierte Benzolringe^{19f,k} wirken bathochrom, Donorreste wie Alkyl-^{19f} und Alkoxygruppen^{19f} hypsochrom. Am Cyclopentadienteil bewirken Akzeptorreste wie Brom^{19b}, Chlor^{19f} und die Aldehydgruppe¹⁹ⁱ eine hypsochrome Verschiebung der CT-Bande, Arylreste^{19g,i,k} und anellierte aromatische Ringe^{19a,k} wirken bathochrom. Substituenten mit ausgeprägten Donoreigenschaften wurden nicht untersucht.

Der Einfluß von Donorresten am Cyclopentadienteil sei nun näher betrachtet. Abbildung 2 enthält die HOMO-LUMO-Abstände einiger donorsubstituierter Ylide (Do = Donor wie z. B. eine NR₂-Gruppe). Das an den Positionen 9 und 10 substituierte Ylid 4 hat einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand ΔE_π als das Isomere 3 mit Donorresten an den Positionen 8 und 11 (hier ist das antisymmetrische NHOMO zum HOMO geworden). Erwartungsgemäß hat das

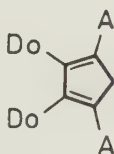
Abbildung 2: HOMO-LUMO-Abstände $\Delta E_{\pi^{18}}$ von (1-Pyridinio)cyclopentadieniden nach HMO¹⁸; Do = Donor ($\alpha_{Do} = \alpha_C + 1.5 \beta$), A = Akzeptor ($\alpha_A = \alpha_C - 1.5 \beta$), $\beta_{CN} = \beta_{CC}$



vierfach donorsubstituierte Ylid 5 den kleinsten HOMO-LUMO-Abstand; das HOMO hat antibindenden Charakter.

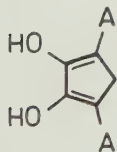
Eine negative Ladung wird generell durch Elektronenakzeptorreste stabilisiert. Die Ylide 6 und 7 tragen zwei Donor- und zwei Akzeptorreste. Der Akzeptorrest A wurde in den HMO-Rechnungen nur mit einem leeren p-Orbital ausgestattet und entspricht damit qualitativ einem Borylrest (BR_2). (Auf π -Akzeptorreste wie der Carbonyl- oder Cyanrest wurde verzichtet, weil diese sowohl ein unbesetztes als auch ein besetztes Substituentenorbital einbringen.) Das Ylid 7 hat einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand als das Ylid 6 (und sogar ein kleineres ΔE_π als das nur donorsubstituierte Ylid 4) und somit auch eine geringere Anregungsenergie nach HMO.

Die Synthese eines Ylids 7 sollte über die Stufe eines donorakzeptor-substituierten Cyclopentadiens 8 möglich sein. Cyclo-

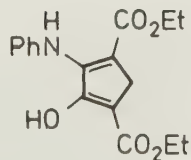


8

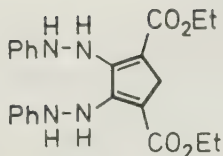
pentadiene dieses Substitutionstyps sind bekannt²⁰, und zwar handelt es sich um 9^{20d}, 10^{20a,e} und dessen Dialkalimetallsalz,



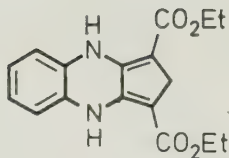
- 9 : A = CN
10 : A = CO₂R
11 : A = Br



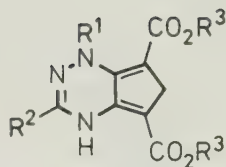
12



13



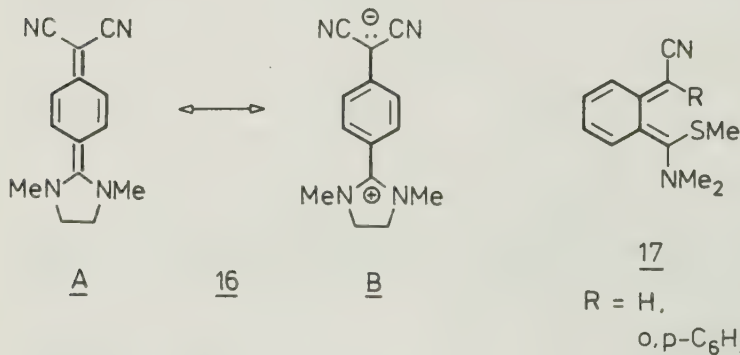
14



15

11^{20c}, 12-14^{20b} und 15^{20f}. Sie dimerisieren im Gegensatz zu Cyclopentadien auch in der Hitze nicht. Für einen derartigen Stabilisierungseffekt durch Donor-Akzeptorreste bei instabilen Verbindungen gibt es viele Beispiele, von denen einige aufgezählt seien:

1. R. Gompper und Mitarbeiter stellten stabile Chinonmethide²¹, Chinonmethidimine²² und p-, o-Chinodimethane²³ wie beispielsweise 16^{23a} und 17^{23b} her. Die Stabilität von 16 und



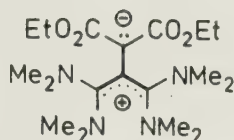
17, im Vergleich zum leicht polymerisierenden Grundkörper p-Xylylen (o-Xylylen geht in Benzocyclobutan über), ist auf die Beteiligung der polaren Grenzstruktur 16B am Grundzustand zurückzuführen²³.

2. Im Gegensatz zum Butatrien, das oberhalb von 0 °C poly-

merisiert, zeigt das Butatrien 18 eine äußerst geringe Neigung, Cycloadditionen einzugehen²⁴.



18



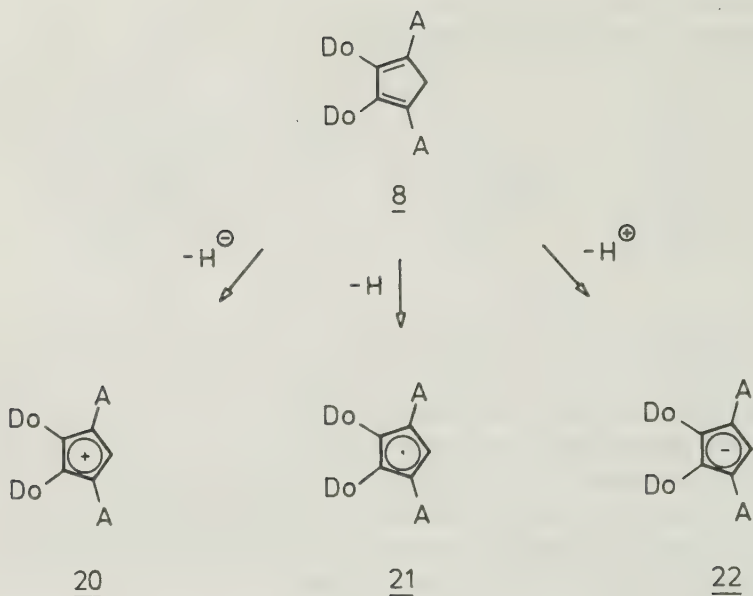
19

3. Das diradikalische Trimethylenmethan wird als Dipol wie beispielsweise in 19 stabilisiert²⁵.

4. Donor-akzeptor-substituierte Ausgangsverbindungen für (2+2) π - und (4+2) π -Cycloadditionen²⁶ oder [3,3]²⁷- und [2,3]²⁸-sigmatrope Umlagerungen führen zu dipolaren Zwischenstufen, die als kristalline Verbindungen isoliert oder mit geeigneten Reagenzien abgefangen werden können.

5. Donor- und Akzeptorreste steuern die Regioselektivität ambifunktionaler Verbindungen gemäß dem Allopolarisierungsprinzip³⁰.

Cyclopentadien kann zum stabilen aromatischen Cyclopentadienyl-Anion deprotoniert und in das instabile antiaromatische Cyclopentadienyl-Kation unter Hydridabspaltung umgewandelt werden. Donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadiene 8 böten die Chance, einerseits stabile Cyclopentadienyl-Kationen 20 und andererseits stabile Cyclopentadienyl-Anionen 22 herzustellen. Auch Cyclopentadienyl-Radikale 21 wären von Interesse. Läßt man die Substituenten außer Betracht, so handelt es sich bei 20 um ein 4 π - und bei 22 um ein 6 π -Elektronensystem. Planare, monocyclisch konjugierte Systeme mit (4n+2) π -Elektronen werden nach E. Hückel³¹ als Aromaten³², solche mit (4n) π -Elektronen als Antiaromaten³³ bezeichnet. Das Anion 22 ist demnach als aromatische und das Kation 20 als formal antiaromati-



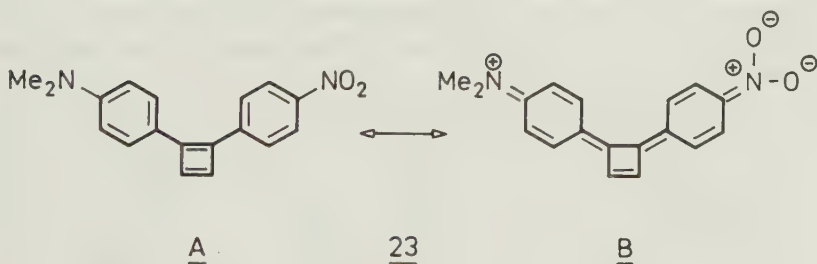
sche Spezies aufzufassen. Neben dieser elektronisch-strukturellen ist die energetische Definition der Aromatizität von M.J.S. Dewar³⁴ in Betracht zu ziehen. Danach versteht man unter einem Aromaten (Antiaromaten) ein planares, cyclisch konjugiertes System mit $(4n+2)\pi$ -Elektronen ($(4n)\pi$ -Elektronen), das gegenüber einem offenkettigen Bezugssystem mit gleicher Zahl der π -Bindungen eine positive (negative) Dewar-Resonanzenergie (DRE) hat.

Aromaten und Antiaromaten unterscheiden sich in ihren magnetischen Eigenschaften. Nach einem Vorschlag von J.A. Elvidge und L.M. Jackman³⁵ ist der diamagnetische Ringstromeffekt^{36a,37a} auch ein Kriterium für den aromatischen Charakter einer Verbindung³⁷. Nach P.J. Garratt und F. Sondheimer nennt man aromatische Verbindungen deshalb auch diatrop^{37b}. Bei $(4n)$ Annulenen^{37,38} spricht man in Anlehnung an das klassische Ringstrommodell von der Existenz "paramagnetischer Ringströme"^{36a,39}

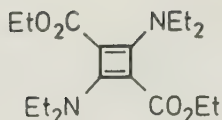
und bezeichnet solche Moleküle als paratrop³⁷.

M. Rabinovitz fand einen Zusammenhang zwischen den paratropen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale polycyclischer Dianionen mit $(4n)\pi$ -Elektronen und den berechneten HOMO-LUMO-Energiedifferenzen (ΔE)^{38b,c}. Je kleiner ΔE ist, desto größer ist die paratrope Verschiebung und damit um so größer der antiaromatische Charakter des untersuchten Dianions.

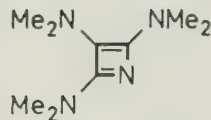
Wie beeinflussen Donor- und Akzeptorreste den antiaromatischen Charakter von 20, wie den aromatischen von 22? Die unsubstituierten Antiaromaten sind sehr instabil. So konnte beispielsweise Cyclobutadien⁴⁰ nur in einer Matrix bei 75 K⁴¹ und das Cyclopentadienyl-Kation ESR-spektroskopisch bei 78 K⁴² (Tripletgrundzustand) nachgewiesen werden. Die Idee, Cyclobutadien mit Donor- und Akzeptorresten zu stabilisieren, geht auf J.D. Roberts⁴³ zurück. Er postulierte einen stabilisierenden push-pull-Effekt für 23. Den mit MO-Rechnungen vorherge-



sagten Stabilitätsgewinn begründete er mit einem größeren Anteil der dipolaren Grenzstruktur 23B, in welcher der antiaromatische Charakter aufgehoben ist. Die konsequente Weiterentwicklung dieser Idee von R. Gompper und G. Seybold⁴⁴ führte zehn Jahre später zu dem ersten stabilen, donor-akzeptor-substituierten gelben Cyclobutadien 24^{44,45}. Der Stabilitätsgewinn ist hauptsächlich auf die Aufhebung der Entartung der Grenzorbitale und der damit verbundenen energetischen Absen-



24

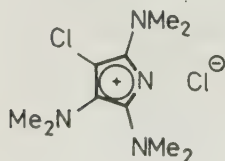


25

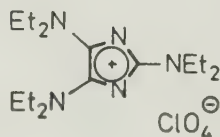
kung des HOMO's zurückzuführen⁴⁶. Diesen Effekt erzielt man ebenso, wenn statt eines Akzeptorrestes ein Ringkohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt wird, wie im roten Tris(dimethylamino)azacyclobutadien⁴⁷ (25) gezeigt wurde.

Es sei nur am Rande erwähnt, daß eine Stabilisierung auch durch Anellierung von Ringen mit $(4n+2)\pi$ - und $(4n)\pi$ -Elektronen, durch Einführung sterisch anspruchsvoller Reste oder durch Komplexierung mit Übergangsmetallen erreicht werden kann⁴⁸.

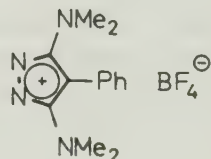
N-Atome im Fünfring und die Einführung von Donorgruppen ergeben stabile Aza- und Diazacyclopentadienylkationen, wie zum Beispiel das rote Salz 26⁴⁹, das gelbe Salz 27⁵⁰ und das blaue Salz 28⁵¹.



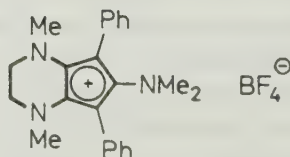
26



27

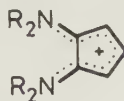


28



29

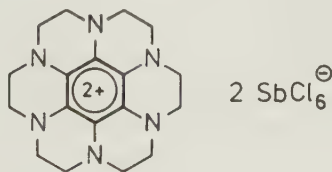
Die Herstellung des ersten stabilen, kristallisierten Cyclopentadienyliums gelang kürzlich R. Gompper und H. Glöckner mit dem blauen Salz 29⁵². Für das cyclische Polymethinsystem 30, das auch in 29 enthalten ist, wurde eine extrem langwellige Absorption berechnet (PPP: 1128 nm; QCF/Pi: 1311 nm)^{7,53}.



30

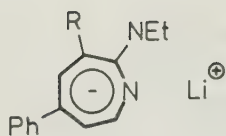
Stabile Antiaromaten mit Triplettgrundzustand sind als mögliche "Organische Ferromagnete" von Interesse⁵⁴. Um einen Triplettgrundzustand zu erreichen, sollte neben der Einführung von stabilisierenden Resten im Cyclopentadienyl-Kation unter Erhalt der C_5 -Symmetrie auch ein unsymmetrisches Substitutionsmuster zum Erfolg führen; HMO-Rechnungen an substituierten Cyclopentadienyl-Kationen deuten darauf hin⁵².

Das Benzol-Dikation⁵⁵ hat ebenfalls 4π -Elektronen. Es ist instabil, kann aber mit Donorresten stabilisiert werden. R. Breslow stellte das stabile Dikationsalz 31⁵⁶ her.



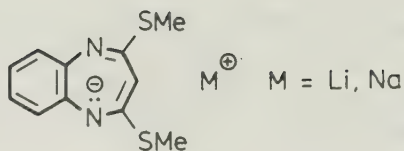
31

Das donor-akzeptor-substituierte Salz des Azepin-Anions 32⁵⁷ (R = H) ist nur in Lösung (tiefviolett) bei Raumtemperatur er-



32

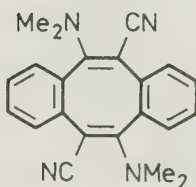
R = H, SMe



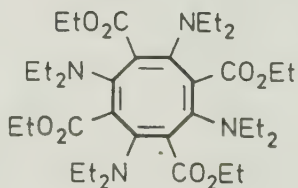
33

zeugt worden (keine ^1H -NMR-Daten bekannt). Auch das nur in Lösung (rotviolett) erzeugte Salz des Benzodiazepin-Anions 32⁵⁸ enthält ein formal antiaromatisches 8π - bzw. 12π -System. Die ^1H -NMR-Daten deuten auf einen paramagnetischen Ringstromeffekt hin.

Das o-Chinodimethan 17 (R = H) dimerisiert beim Erwärmen auf -10°C zum stabilen, farblosen Donor-Akzeptor-Dibenzocyclo-octen 34^{23b} und das Cyclobutadien 24 beim Erhitzen auf 120°C zum roten Donor-Akzeptor-Cyclooctatetraen 35^{45d}. Es gibt keine Beweise für die Planarität von 35, die aufgrund von MO-Rechnungen vorhergesagt wurde⁵⁹.



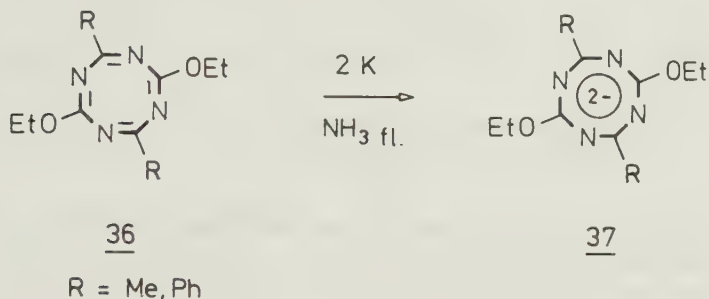
34



35

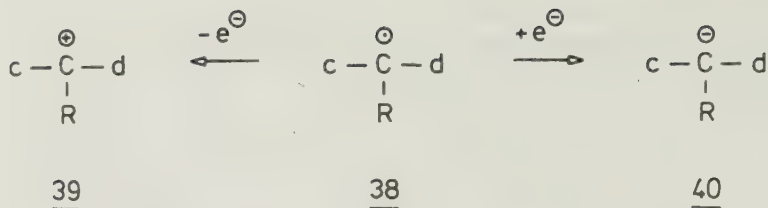
Das farblose Tetrazocin 36⁶⁰ (R = Ph), ein Strukturisomeres des Semibullvalens, liegt auf jeden Fall in der Bootform vor. Die Reduktion von 36 liefert das farblose aromatische Dianion

37 ($R = CH_3$), dessen Methylprotonen infolge des Ringstromeffekts eine Tieffeldverschiebung erfahren^{29b}.



Bisher gibt es keinen nachgewiesenen paramagnetischen Ringstromeffekt bei donor-akzeptor-substituierten $(4n)\pi$ -Elektronensystemen.

Wird das Cyclopentadienyl-Radikal 21 durch Donor-Akzeptorreste stabilisiert? S. Goldschmidt und J. Bader⁶¹ (1929) untersuchten N,N-Diaryl-N'-benzoylhydrazyle und fanden, daß die Stickstoffradikale um so stabiler waren, je ausgeprägter die Donor-Akzeptor-Substitution war. Zwei Jahrzehnte später bestätigte M.J.S. Dewar⁶² diesen Effekt bei Kohlenstoffradikalen mit MO-Rechnungen. Donor-akzeptor-substituierte Radikale wurden in der Folgezeit von A.T. Balaban⁶³ push-pull-Radikale, von A.R. Katritzky⁶⁴ merostabilisierte Radikale genannt. H.G. Viehe⁶⁵ postulierte, daß capto-dativ-substituierte (d. h. akzeptor-donor-substituierte) Radikale 38 ($c = \text{capto}$, $d = \text{dativ}$) gegenüber den gleich substituierten Kationen 39 und Anionen 40 stabilisiert seien.

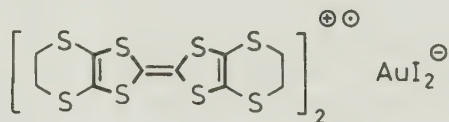


destabilisiert

stabilisiert

destabilisiert

Die Stabilität vieler Radikale mehrstufiger Redoxsysteme⁶⁶ kann auf Donor-Akzeptor-Substitution zurückgeführt werden. Redoxsysteme aus zwei stabilen Redoxstufen, die sich voneinander um ein Elektron unterscheiden, können als "Organische Metalle"⁶⁷ interessant sein. Ein intermolekularer Charge-Transfer bewirkt den Ladungstransport, also die Leitfähigkeit. Das Radikalkationsalz 41⁶⁸ zeigt sogar Supraleitfähigkeit unterhalb von 3.3 K.



41

Aufgabe dieser Arbeit war es,

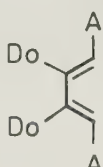
- a) donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienyl-Anionen und -Kationen herzustellen und ihre Eigenschaften, auch im Hinblick auf die Frage der Aromatizität, zu untersuchen;
- b) Hinweise auf die Stabilität eines donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadienyl-Radikals zu erhalten;
- c) tieffarbige (1-Pyridinio)cyclopentadienide herzustellen und ihre Reaktivität und solvatochromen Eigenschaften zu erforschen.

B. ALLGEMEINER TEIL

1. Donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadiene

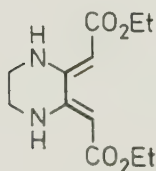
1.1. Allgemeines

Cyclopentadiene 8 enthalten als Strukturelement donor-akzeptor-substituierte Butadiene 42. Die Butadiene 42a und 42b

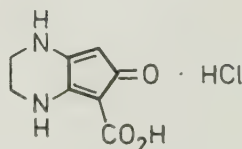
		Do	A
	<u>42a</u>	OH	CO ₂ Et
	<u>42b</u>	NHNHPh	CO ₂ Et
	<u>42c</u>	OH	CN

42

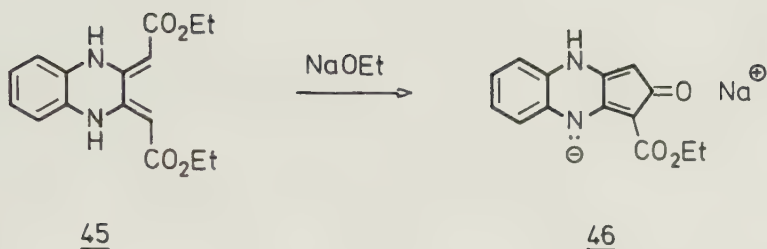
gehören zu den ersten Vertretern dieses Substitutionstyps⁶⁹. Der Ketipinsäureester 42a wurde aus Oxalester, Essigester und Natrium hergestellt^{69a}. Ethylendiamin und o-Phenylendiamin reagieren mit 42a beim Erwärmen in Alkohol zu den Butadienen 43 und 45, die mit Säuren bzw. Basen zu den Cyclopentadienonen 44 und 46 cyclisieren^{70a}. 42a wurde auch mit 1,2,4,5-Tetra-



43

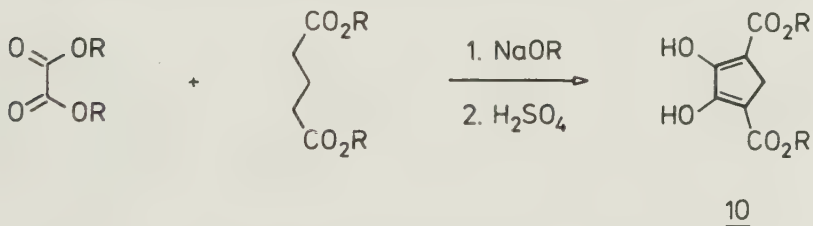


44

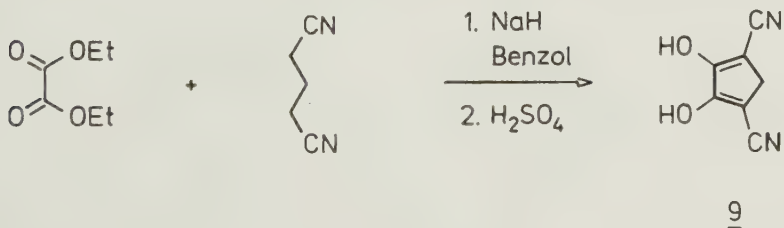


aminobenzol umgesetzt^{70b}. Auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Natriumethanolat auf 5,5'-Bi-isoxazol, ist das Butadien 42c, das als Dinatriumsalz isoliert wurde, hergestellt worden^{69c}.

Die Cyclopentadiene 10 kann man unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie bei der Synthese von 42a angewendet werden, aus Oxalester und Glutaroeester herstellen^{20a,b,71}. Dagegen

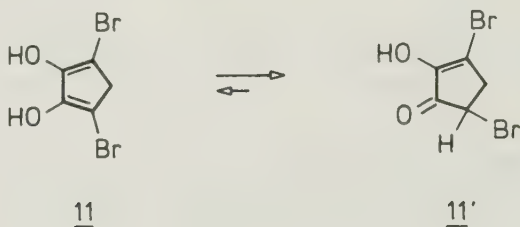


versagt die Synthese beim Cyclopentadien 9 aus Glutaronitril unter diesen Bedingungen⁷². Mit Natriumhydrid als Base in Benzol konnte 9 dagegen hergestellt werden, allerdings nur

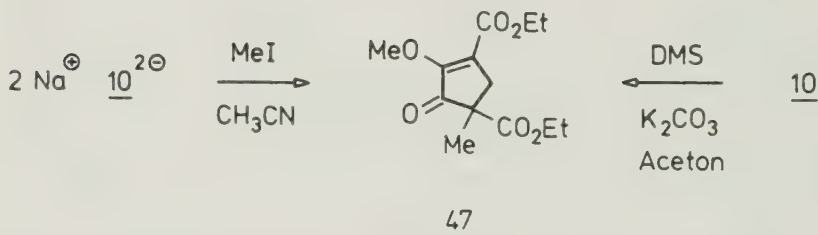


in unbefriedigenden Ausbeuten (20%) und nicht vollkommen rein^{20d}.

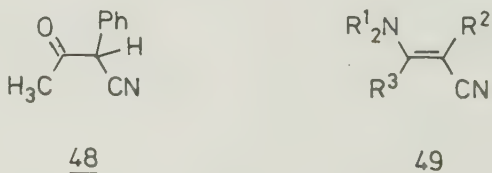
Das Cyclopentadien 11, das hauptsächlich als Tautomeres 11' vorliegt, erhält man durch stufenweise Bromierung von Cyclopentanon^{20c}.



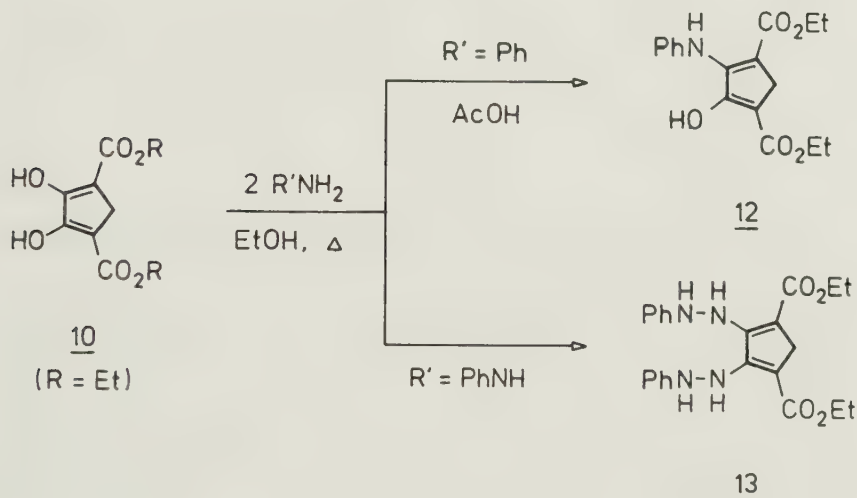
Von dem Cyclopentadien 10 (R = Et) konnte bisher kein zweifach O-alkyliertes Produkt erhalten werden. Die Methylierung erfolgte mit Methyljodid oder Dimethylsulfat (DMS) in guten Ausbeuten zur C- und O-methylierten Verbindung 47⁷³. Bei der



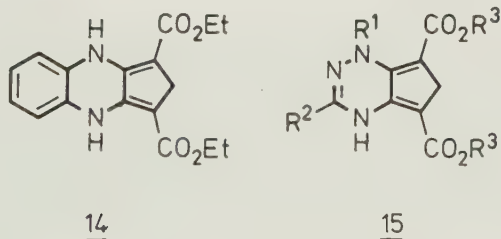
Methylierung des Natriumsalzes der α -Cyancarbonylverbindung 48 mit Dimethylsulfat ist das Verhältnis der Ausbeute von O- zu C-methyliertem Produkt 1.2 : 1.



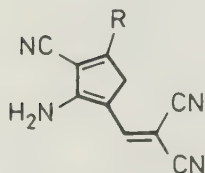
48 gehört zur Klasse der β -Ketonitrile, die mit Aminen zu β -Enaminonitrilen 49 reagieren. Diese haben besonders in der Heterocyclenchemie präparative Bedeutung erlangt⁷⁴. Die verwandten cyclischen β -Enaminoester 12 und 13 wurden aus 10 ($R = Et$) mit Anilin, das nur einen Hydroxyrest austauschte, und Phenylhydrazin durch Erhitzen in Ethanol hergestellt, wobei Anilin nur in Gegenwart von Essigsäure reagierte^{20b}.



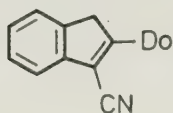
Unter den gleichen Bedingungen entstehen aus 10 ($R = Me, Et$) mit o-Phenylendiamin und Amidrazonen die Cyclopentadiene 14^{20b} und 15^{20e,f}.



Zu den Cyclopentadienen mit einem anderen Donor-Akzeptor-Substitutionsmuster als bei 8 können 50⁷⁵ und 51⁷⁶ gezählt werden.



50



Do = OH, SR, NR₂

51

1.2. Synthese donor-akzeptor-substituierter Cyclopentadiene

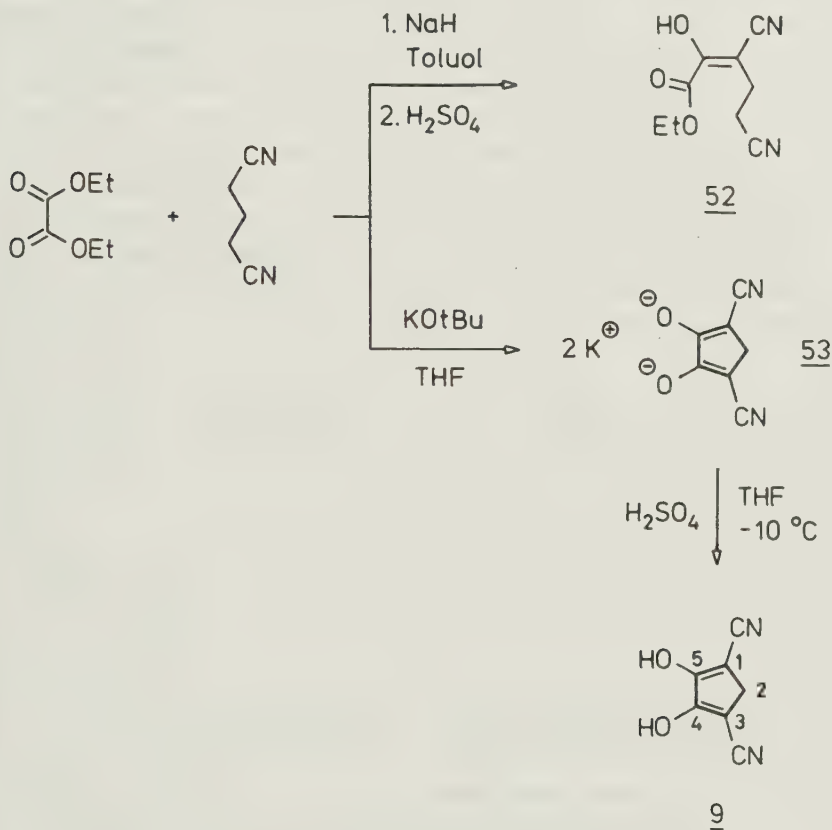
Im Hinblick auf die Synthese eines (1-Pyridinio)cyclopentadienids 7 ist die Wahl des Akzeptorrestes A wichtig. Damit der Pyridin- und der Cyclopentadienring coplanar zueinander stehen können, sollten die Akzeptorreste in 7 möglichst geringe sterische Anforderungen stellen. Als aussichtsreicher Rest bietet sich die Cyangruppe an. Die Herstellung von Cyclopentadienen 8 mit zwei Cyangruppen als Akzeptorreste war das erste Synthesziel.

1.2.1. 4,5-Dimethoxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitril (54)

1.2.1.1. Herstellung von 54

Die Kondensation von Glutaronitril mit Oxalester zum Cyclopentadien 9 gelang bisher nur in einer unbefriedigenden Ausbeute von 20% (s. oben)^{20d}. Die Nacharbeitung dieser Vorschrift unter Verwendung von Toluol statt Benzol als Lösungsmittel ergab keinen Hinweis auf die Entstehung des Cyclopentadiens 9.

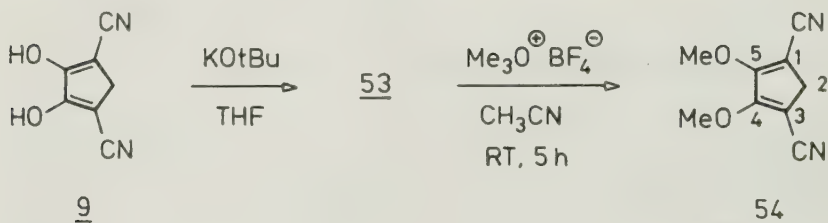
Es konnte nur das schon bekannte einfache Kondensationsprodukt 52⁷² in 30% Ausbeute isoliert werden. Erst bei Verwendung von



Kalium-tert-butylat als Base in Tetrahydrofuran trat der Ringschluß zum Dikaliumsalz 53 ein. Das isolierte Rohprodukt (100% Ausbeute) enthielt nach dem ^1H -NMR-Spektrum kein Kaliumsalz des einfachen Kondensationsproduktes 52. Aufgrund der Ausbeute bei der Umsetzung von 53 mit o-Phenylendiamin (vgl. 1.2.3.1) enthielt das Rohprodukt das Dikaliumsalz 53 zu 69%. 53 ist ein an der Luft stabiles, farbloses Salz, das nur über 9 und an-

schließender Deprotonierung gereinigt werden konnte. Im ^1H -NMR-Spektrum von 53 erscheint das Methylenprotonensignal bei $\delta = 2.71$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$). Versetzt man das Rohprodukt mit verdünnter Schwefelsäure in Tetrahydrofuran bei -10°C , so erhält man das reine Cyclopentadien 9 in 45% Ausbeute. Oberhalb von 0°C tritt Gasentwicklung auf, die auf eine Verseifung von 9 mit anschließender Decarboxylierung hindeutet.

Für die Herstellung des Cyclopentadiens 54 erwies es sich als notwendig, ausgehend von 9 zunächst das Dikaliumsalz 53 herzustellen. Dessen Methylierung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in Acetonitril oder Nitromethan liefert das farblose 4,5-Dimethoxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitril (54) in 45% Ausbeute.



1.2.1.2. Spektroskopische Daten von 9 und 54

Die spektroskopischen Daten von 9, die noch nicht bekannt waren, und die von 54 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

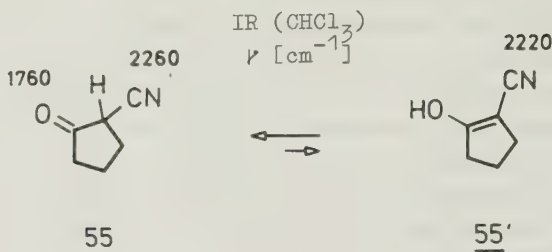
IR-Spektren

Das IR-Spektrum von 9 zeigt eine intensive, breite Bande bei 2219 cm^{-1} , was auf ein ungesättigtes Nitril schließen läßt. Gesättigte Nitrile absorbieren bei $2240\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$ ⁷⁷. Die Cyanbande des 2-Hydroxy-1-cyclopentencarbonitrils (55'), das im Gleichgewicht mit dem überwiegenden Keto-Tautomeren 55 vorliegt, absorbiert bei 2220 cm^{-1} (Chloroform) (die intensivere Bande

Tabelle 1: Spektroskopische Daten von 9 und 54

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>9</u>	3070 s breit (O-H) 2219 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1740 w ($\text{C}=\text{O}$) 1628 w } ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$) 1583 s } 1200 s ($\text{C}-\text{O}$)	310 S (3.28) 272 (4.05)
<u>54</u>	2205 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1640 m } ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$) 1594 s }	310 S (3.81) 292 (4.04) 275 S (3.95) 264 (3.90) 251 S (3.85) 203 (4.15)
	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]
<u>9</u>	($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) 3.25 (s; 2H, $-\text{CH}_2-$) 9.3 ^a (breit; 2H, $-\text{OH}$)	($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) 32.89 (t, $J=137.4$ Hz; C-2) 83.90 (s; C-1, C-3) 115.86 (s; $-\text{C}\equiv\text{N}$) 161.99 (s; C-4, C-5)
<u>54</u>	($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) 3.44 (s; 2H, $-\text{CH}_2-$) 4.13 (s; 6H, $-\text{OCH}_3$) (CDCl_3) 3.28 (s; 2H, $-\text{CH}_2-$) 4.23 (s; 6H, $-\text{OCH}_3$)	(CDCl_3) 36.23 (t; C-2) 59.37 (q; $-\text{OCH}_3$) 84.29 (s; C-1, C-3) 115.28 (s; $-\text{C}\equiv\text{N}$) 160.77 (s; C-4, C-5)
a) in wasserfreiem $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ erscheint ein weniger breites Signal bei $\delta = 11.79$		

bei 2260 cm^{-1} ist 55 zuzuordnen)⁷⁸.



Die intensitätsschwache Bande von 9 bei 1740 cm^{-1} (1760 cm^{-1} bei 55) ist typisch für Fünfringketone und liefert den Beweis, daß neben 9 auch ein geringer Anteil des Keto-Tautomeren 9' im festen Zustand vorliegt. Eine zu 9' gehörige Cyanbande ist

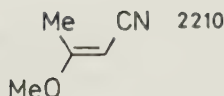


wegen der geringen Konzentration an 9' entweder zu schwach, um gesehen zu werden, oder ist die Ursache für die Verbreiterung der Cyanbande bei $2230\text{--}2240\text{ cm}^{-1}$.

Eine schwache Bande bei 1628 cm^{-1} und eine starke bei 1583 cm^{-1} sind den C=C-Valenzschwingungen zuzuordnen. Wegen der Eingliederung der Doppelbindungen in einen Fünfring sind die Werte zu kleineren Wellenzahlen verschoben (gegenüber 1650 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} bei offenkettigen Dien⁷⁹).

Die scharfe Cyanbande von 54 bei 2205 cm^{-1} ist gegenüber der von 9 wegen der stärkeren Donoreigenschaft des Methoxyrestes zu kleineren Wellenzahlen verschoben. 3-Methoxy-2-butensäurenitril (56) absorbiert bei 2210 cm^{-1} ⁸⁰.

IR (KBr)
 ν [cm⁻¹]



56

UV-Spektren

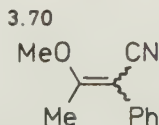
Die längstwelligen Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren von 9 und 54 mit jeweils einer Schulter (S) bei 310 nm sind gegenüber Cyclopentadien (λ_{max} (lg ϵ) = 239 nm (3.53) (Hexan))⁸¹ erwartungsgemäß bathochrom verschoben.

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren

Nach dem ¹H-NMR-Spektrum zu schließen, liegt 9 in der doppelten Enolform vor, was auch durch das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt wird. Die Lage und die Form des OH-Protonsignals hängt von der Reinheit des Lösungsmittels ab. Geringe Wasserspuren bewirken eine Hochfeldverschiebung und eine starke Verbreiterung.

Das ¹H-NMR- und das ¹³C-NMR-Spektrum von 54 zeigen jeweils nur ein Signal der beiden Methoxygruppen, und zwar erscheint das ¹H-NMR-Signal bei δ = 4.23 (CDCl₃) und das ¹³C-NMR-Signal bei δ = 59.37 (CDCl₃). Gegenüber der Vergleichsverbindung 57, in deren ¹H-NMR-Spektrum das Signal der Methoxyprotonen bei δ = 3.70 (CDCl₃)⁸² erscheint, dürfte die Tieffeldverschiebung des Signals im Spektrum von 54 ($\Delta\delta$ = 0.53) auf den Anisotropieeffekt der Cyanreste zurückzuführen sein.

¹H-NMR (CDCl₃)
 δ [ppm]



57

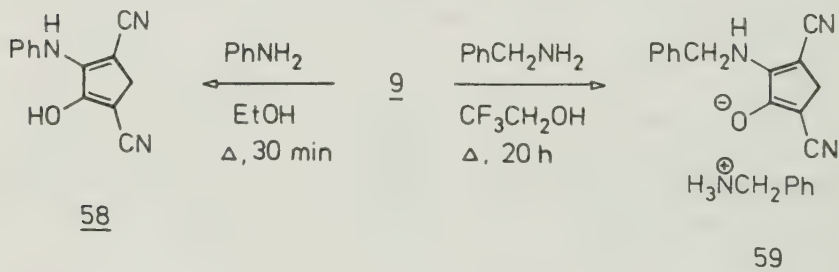
Die Methylenprotonensignale von 9 ($\delta = 3.25$) sind gegenüber denen des Cyclopentadiens ($^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.93$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 42.2$ ($-\text{CH}_2-$)) um 0.32 ppm und die von 54 ($\delta = 3.44$) um 0.51 ppm ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) tieffeldverschoben. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal des Methylen-C-Atoms in 9 bzw. 54 ist dagegen um 9 bzw. 6 ppm hochfeldverschoben. Dieser gegenläufige Effekt könnte von der magnetischen Anisotropie der Cyanreste herrühren.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von 54 wurden durch Vergleich mit den aus Inkrementen^{83a} berechneten Werten des 3-Methoxyacrylnitrils ($\delta = 69.5$ (C-2), $\delta = 167.1$ (C-3)) zugeordnet.

1.2.2. Aminosubstituierte Cyclopentadiendicarbonitrile

1.2.2.1. Umsetzung von 9 mit Monoaminen

Entsprechend der schon unter 1.1 erwähnten Umsetzung von 10 mit Anilin^{20b} reagiert das Cyclopentadien 9 mit Anilin zum 4-Anilino-5-hydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitril (58),



das beigefarbene Kristalle bildet. Der Austausch der zweiten Hydroxygruppe gegen den Anilinoest gelang auch mit einem Überschuß von Anilin nicht. Das nukleophilere Benzylamin läßt sich in 2,2,2-Trifluorethanol ebenfalls nur zum einfach substituierten Produkt unter Bildung des hellbraunen Benzylammoniumsalzes 59 umsetzen.

Ein 4,5-Diamino-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitril konnte

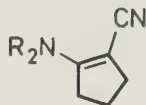
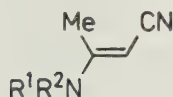
weder mit Ammoniak noch mit anderen primären oder sekundären Monoaminen aus 9 hergestellt werden.

1.2.2.2. Spektroskopische Daten von 58 und 59

Die spektroskopischen Daten von 58 und 59 sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

IR-Spektren

Im IR-Spektrum von 58 treten zwei starke Cyanbanden bei 2195 cm^{-1} und 2221 cm^{-1} und eine sehr schwache Cyanbande bei 2253 cm^{-1} auf. Die niedrigste Frequenz ist dem Cyanrest zuzuordnen, der in Konjugation mit der Anilino-Gruppe steht, wie der Vergleich mit 3-Anilino-2-butensäurenitril (60a)⁸⁴ ($\nu = 2200\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$) (CHCl_3)) fordert. Die schwache Bande bei



	$\nu (\text{C}\equiv\text{N})$		$\nu (\text{C}\equiv\text{N})$
<u>60a</u> : $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$	2200	<u>61a</u> : $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$	2170
<u>60b</u> : $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$	2200	<u>61b</u> : $\text{R} = \text{Me}$	2180
<u>60c</u> : $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}$	2190	<u>61c</u> : $\text{R} = \text{H}$	2189
<u>60d</u> : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$	2198		

2253 cm^{-1} deutet auf einen geringen Anteil des Keto-Tautomeren 58' hin. Die Tautomeren 58'' und 58''' können aufgrund der spek-

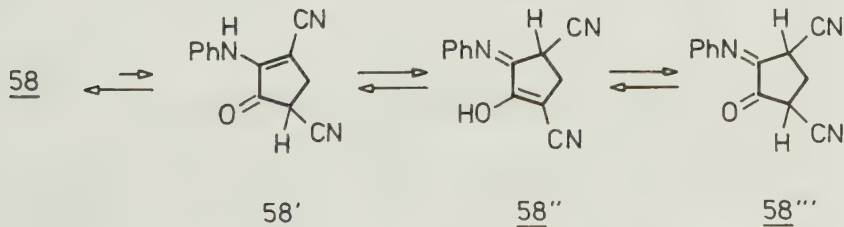


Tabelle 2: Spektroskopische Daten von 58 und 59

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>58</u>	3287 s (N-H) 3200 m breit (O-H) 2253 w ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2221 m ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2195 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1740 m ($\text{C}=\text{O}$) 1637 m } ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$) 1597 s }	(CH_3CN) 345 (3.74) 248 (4.16)
<u>59</u>	3375 m (N-H) 3065 m breit (NH_3^+) 2173 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1636 m ($\text{C}=\text{C}$) 1569 s 1558 s	(EtOH) 335 s (3.92) 324 (4.03) 299 (4.12) 288 (4.18) 280 s (4.14) 205 (4.46)
	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]	
<u>58</u>	3.30 (s; 2H, $-\text{CH}_2-$) 7.15 (mc; 5H, Aromaten-H) 8.68 (s; 1H, $-\text{NH}-$) 11.90 (sehr breit; 1H, $-\text{OH}$)	
<u>59</u>	2.83 (s; 2H, $-\text{CH}_2-$ (Ring)) 3.99 (s; 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$) 4.50 (d, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$) 6.50 (t, $\underline{J}=7$ Hz; 1H, $-\text{NH}-$) 7.20 (s; 5H, Aromaten-H von Anion) 7.33 (s; 5H, " von Kation) 8.15 (s, breit; 3H, $-\text{NH}_3^+$)	

troskopischen Daten von 60a ausgeschlossen werden. Die mittelstarke Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} beweist das Vorliegen von 58' neben 58 im festen Zustand.

In 59 ist die Cyanschwingungsfrequenz sogar auf 2173 cm^{-1} herabgesetzt (siehe zum Vergleich 61a^{76b,85}).

UV-Spektren

Die längstwelligsten Absorptionsmaxima von 58 und 59 erscheinen bei 345 nm (Acetonitril) und 335 nm (Ethanol). Beide Verbindungen absorbieren also längerwellig als das Cyclopentadien 54 mit zwei Methoxyresten und auch als 60a ($\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 290\text{ nm}$ (4.22) (Ethanol)).

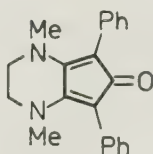
¹H-NMR-Spektren

Das Signal bei $\delta = 8.68$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) im Spektrum von 58 wurde dem Aminproton zugeordnet. Das Aminprotonsignal von 60a erscheint bei $\delta = 8.83$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)⁸⁴ und das zu einem Triplett aufgespaltene NH-Signal von 59 bei $\delta = 6.50$. Das sehr breite Signal von 58 bei $\delta = 11.90$ ist dann dem OH-Proton zuzurechnen. Die Methylenprotonen des Benzylammoniumions von 59 ($\delta = 3.99$) sind gegenüber denen des Benzylrestes im Anionenteil von 59 ($\delta = 4.50$) abgeschirmt. Ein Vergleichsspektrum des Benzylammonium-tetrafluoroborats ($\delta = 3.98$ (s; 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.35 (s; 5H, Aromaten-H), 7.96 (s, breit; 3H, $-\text{NH}_3^+$) ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)) bestätigt die obengenannte Zuordnung. Die Methylenprotonensignale der Benzylreste in 61a erscheinen ebenfalls bei $\delta = 4.50$ (CDCl_3)^{76b}, die in 60b, das als E-Isomer vorliegt, bei $\delta = 4.10$ (CDCl_3)⁸⁴. Diese Tieffeldverschiebung um 0.40 ppm bei 59 und 61a kann mit dem magnetischen Anisotropieeffekt der mit dem Benzylaminorest konjugierten Cyangruppe erklärt werden.

1.2.3. Diaminosubstituierte Cyclopentadiendicarbonitrile

Bis auf 13 sind nur solche Diamino-cyclopentadiene bekannt (14 und 15, siehe unter 1.1), deren Aminogruppen in einen Ring

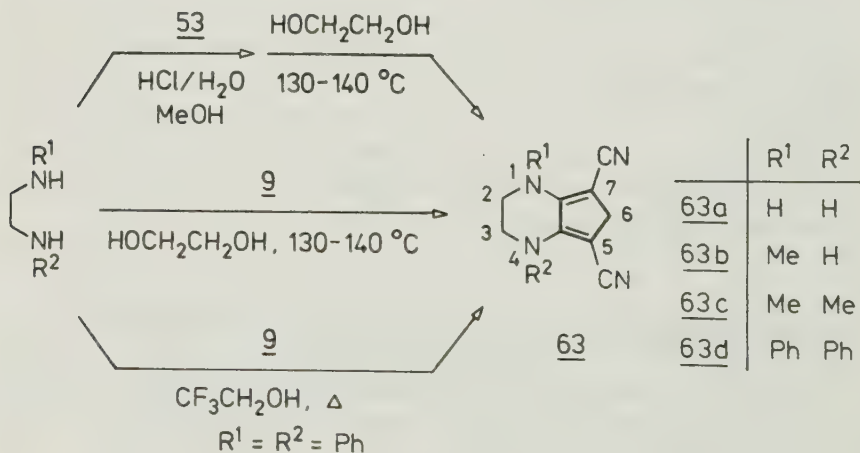
eingegliedert sind. Der Einbau der Aminogruppen in einen Ring erlaubt eine coplanare Anordnung zum Cyclopentadienring und damit volle Konjugation der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit dem π -Elektronensystem. Dieser Effekt wurde auch bei dem Cyclopentadienon 62 ausgenutzt⁵².



62

1.2.3.1. Umsetzung von 9 bzw. 53 mit Diaminen

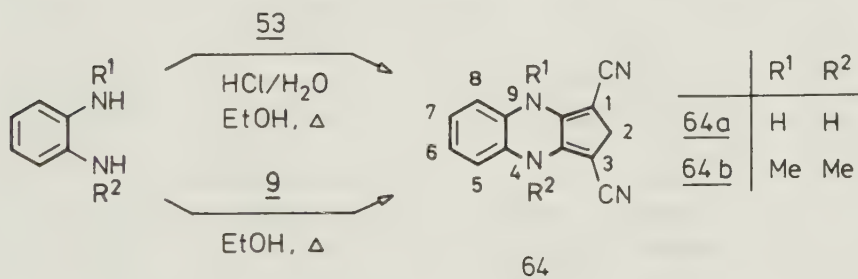
Das aus Oxalester und Glutaronitril erhaltene 53 (Rohprodukt) kann direkt mit N,N'-Dimethyl-ethylendiamin und verdünnter Salzsäure in Methanol zunächst zu einer schwerlöslichen Verbindung umgesetzt werden (vermutlich handelt es sich um das N,N'-Dimethyl-ethylendiammoniumsalz von 53). Diese kondensiert in



130-140 °C heißem Ethylenglykol zum Diamino-cyclopentadien-dicarbonitril 63c, das beim Abkühlen in farblosen Nadelchen analysenrein auskristallisiert (Ausbeute 52%, bezogen auf Glutaronitril). Setzt man N,N'-Dimethyl-ethylendiamin mit dem Cyclopentadien 9 in heißem Ethylenglykol um, so erhält man 63c in einer Ausbeute von 60%.

Die Cyclopentadiene 63a und 63b können auf die gleiche Weise wie 63c hergestellt werden. Das ebenfalls farblose 63d konnte aus 9 und 1,2-Dianilinoethan nur durch Erhitzen in 2,2,2-Fluorethanol rein erhalten werden (Ausbeute 35%).

o-Phenylendiamin reagiert unter milderer Bedingungen als Ethylendiamin entweder mit dem Rohprodukt von 53 in Gegenwart von Salzsäure oder mit 9 beim Erhitzen in Ethanol zu dem gelben Cyclopentadien 64a. Diente das Rohprodukt von 53 als Aus-



gangsmaterial, betrug die Ausbeute an 64a 57%, im Falle des reinen Cyclopentadiens 9 waren es 83%. Daraus errechnet sich, daß das Dikaliumsalz 53 maximal zu 69% im Rohprodukt enthalten war. 64b entsteht in 77% Ausbeute aus N,N'-Dimethyl-o-phenylen-diamin und 9. Es fluoresziert wie 64a in Lösung schwach blau.

1.2.3.2. Spektroskopische Daten von 63a-d und 64a,b

Die spektroskopischen Daten von 63a-d und 64a,b sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3: Spektroskopische Daten von 63a-d

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>63a</u>	3327 s (N-H) 2178 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1608 s ($\text{C}=\text{C}$) 1479 w	(DMF) 360 s (3.76) 343 (3.90) 319 (4.05) 306 (4.11) 277 s (3.82) 267 s (3.73)
<u>63b</u>	3329 m (N-H) 2194 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2184 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1661 m (N-H) 1612 s ($\text{C}=\text{C}$)	(CH_3CN) 354 s (3.79) 340 s (3.95) 319 (4.09) 306 (4.13) 296 s (4.06) 224 (4.25)
<u>63c</u>	2180 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1600 s ($\text{C}=\text{C}$)	(CHCl_3) 357 s (3.77) 340 s (3.95) 310 (4.16)
<u>63d</u>	2183 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1601 s 1585 s } ($\text{C}=\text{C}$) 1576 s } 1494 s 764 s ($\text{C}-\text{H}$) 697 s ($\text{C}-\text{H}$)	(CH_3CN) 349 s (3.87) 323 (4.05) 257 (4.22) 220 s (4.37) 200 (4.47)

Fortsetzung der Tabelle 3:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]
<u>63a</u>	($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) 3.15 (s; 6H, NCH_2 , CH_2) 7.55 (s; 2H, NH)	—
<u>63b</u>	($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) 3.15 (s; { 9H, NCH_3 , NCH_2 }) 3.20 (s; { CH_2 }) 7.63 (s, breit; 1H, NH) (CDCl_3) 3.28 (m; 9H, NCH_3 , NCH_2 , CH_2) 4.95 (s, breit; 1H, NH)	—
<u>63c</u>	($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) 3.15 (s; 6H, NCH_3) 3.19 (s; 2H, CH_2) 3.25 (s; 4H, NCH_2) (CDCl_3) 3.25 (s; 12H, NCH_3 , NCH_2 , CH_2) (C_6D_6) 1.93 (s; 4H, NCH_2) 2.60 (s; 6H, NCH_3) 2.79 (s; 2H, CH_2)	37.95 (t; C-6) 39.41 (q; NCH_3) 48.71 (t; NCH_2) 75.69 (s; C-5, C-7) 119.04 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$) 149.96 (s; C-4a, C-7a)

Fortsetzung der Tabelle 3:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]
<u>63d</u>	(CDCl_3) 3.18 (s; 2H, CH_2) 3.75 (s; 4H, NCH_2) 7.33 (mc; 10H, Aromaten-H)	38.16 (t; C-6) 49.46 (t; C-2, C-3) 79.02 (s; C-5, C-7) 115.95 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$) 126.21 (d; Aromaten-C) ^a 128.30 (d; ") ^a 129.67 (d; ") ^a 142.96 (s; Aromaten-C _{ipso}) 148.60 (s; C-4a, C-7a)
a) Zuordnung nicht gesichert		

Tabelle 4: Spektroskopische Daten von 64a,b

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>64a</u>	3292 w } 3253 w } (N-H) 3213 m } 2194 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1656 m (N-H) 1631 s ($\text{C}=\text{C}$) 1590 s ($\text{C}=\text{C}$) 744 m (C-H)	(CH_3CN) (DMF) 466 (2.59) 401 408 (3.85) 379 385 (4.08) 359 365 (4.03) 340 345 (4.03) 324 328 (3.97) 310 315 (3.94) 281 s 281 (4.17) 251

Fortsetzung der Tabelle 4:

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>64b</u>	2184 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1636 w ($\text{C}=\text{C}$) 1606 s ($\text{C}=\text{C}$) 1583 s ($\text{C}=\text{C}$) 746 m ($\text{C}-\text{H}$)	408 (4.04) 386 (4.26) 366 (4.19) 346 (4.08) 323 (4.06) 259 (4.62)
	^1H -NMR δ [ppm]	^{13}C -NMR δ [ppm]
<u>64a</u>	($[\text{D}_6]$ DMSO) 3.58 (s; 2H, CH_2) 6.78 (mc; 4H, Aromaten-H) 10.45 (s; 2H, NH)	($[\text{D}_6]$ DMSO) 36.44 (t; C-2) 72.45 (s; C-1, C-3) 114.64 (d; C-5, C-8) 117.10 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$) 122.19 (d; C-6, C-7) 126.31 (s; C-4a, C-8a) 146.24 (s; C-3a, C-9a)
<u>64b</u>	($[\text{D}_6]$ DMSO) 3.49 (s; 6H, NCH_3) 3.63 (s; 2H, CH_2) 6.94 (s; 4H, Aromaten-H) (CDCl_3) 3.58 (s; 8H, NCH_3 , CH_2) 6.88 (mc; 4H, Aromaten-H)	(CDCl_3) 34.29 (q, $\underline{J}=140.2$ Hz; NCH_3) 39.38 (t, $\underline{J}=137.8$ Hz; C-2) 75.90 (s; C-1, C-3) 112.61 (d, $\underline{J}=159.2$ Hz; C-5, C-8) 118.10 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$) 123.34 (d, $\underline{J}=164.1$ Hz; C-6, C-7) 130.12 (s; C-4a, C-8a) 147.33 (s; C-3a, C-9a)

IR-Spektren

In den IR-Spektren von 63a und 63b erscheinen die NH-Valenzschwingungsbanden bei 3329 cm^{-1} und 3327 cm^{-1} , bei 64a findet man drei Banden zwischen 3292 cm^{-1} und 3213 cm^{-1} , die durch unterschiedlich assoziierte Spezies erklärt werden können^{79b}. Die mittelstarken Banden bei 1661 cm^{-1} bzw. 1656 cm^{-1} von 63b und 64a dürften der NH-Deformationsschwingung zuzuordnen sein (bei 63a ist diese Bande vermutlich durch die starke bei 1608 cm^{-1} verdeckt).

Falls 63a,b und 64a zum Teil als Ketimid-Tautomere vorliegen, sollten die IR-Spektren jeweils zwei bzw. drei bei 63b Cyanbanden enthalten. Tatsächlich findet man bei 63a eine starke Bande bei 2178 cm^{-1} und eine sehr schwache bei 2235 cm^{-1} . Letztere deutet auf einen geringen Anteil des Ketimid-Tautomeren 63a' im festen Zustand hin. 63b hat zwei Cyanbanden (2184 ,



2194 cm^{-1}) und 64a eine Cyanbande (2194 cm^{-1}). Bei diesen beiden Verbindungen gibt es also keinen Hinweis auf ein mit dem Enamin im Gleichgewicht befindliches Ketimid-Tautomer⁸⁶. Die Cyanbanden von 63c,d und 64b liegen zwischen 2180 cm^{-1} und 2184 cm^{-1} . In diesem Bereich absorbiert auch die Cyangruppe von 61b (2180 cm^{-1})^{76b}.

UV/VIS-Spektren

Das Elektronenspektrum von 63c (in Chloroform), das stellvertretend für die ähnlichen Spektren von 63a,b,d diskutiert werden soll, läßt ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 310\text{ nm}$ mit zwei Schultern ($\lambda = 340, 357\text{ nm}$) erkennen.

Die bathochrome Verschiebung gegenüber dem Cyclopentadien 54 beträgt 47 nm, gegenüber Cyclopentadien⁸¹ 118 nm. Die längstwellige Absorptionsbande von 60d erscheint dem gegenüber in Ethanol bei $\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 268 nm (4.31)⁸⁴, die von 61c bei $\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 263 nm (4.11)⁸⁷.

Das Spektrum von 64b hat ein längstwelliges Maximum bei $\lambda_{\max}$ = 408 nm. Die Anellierung eines Benzolrings an 63c zu 64b bewirkt also eine bathochrome Verschiebung um 51 nm. Die intensitätsschwache längstwellige Bande von 64a bei $\lambda_{\max}$ = 466 nm, die nur in Dimethylformamid auftaucht, wird vermutlich von dem durch Deprotonierung entstandenen Anion von 64a verursacht.

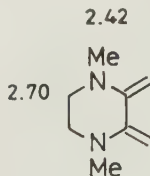
¹H-NMR-Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren von 63a,b und 64a sind nur die Signale der NH-Tautomeren zu erkennen.

Die Signale der Methylenprotonen im Fünfring von 64a,b erscheinen gegenüber denen von 63a-d um ca. 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Die Signale von 63c fallen in Chloroform zu einem einzigen Singulett zusammen, während man in Dimethylsulfoxid drei dicht benachbarte und in Benzol drei deutlich getrennte Singuletts erhält. Die Signale der Methylenprotonen von N,N'-Dimethylethylendiamin (δ = 1.42 (s; 2H, NH), 2.40 (s; 6H, NCH₃), 2.68 (s; 4H, NCH₂) (CDCl₃)) sind gegenüber denen der Methylprotonen um 0.28 ppm zu tieferem Feld verschoben. Beim "doppelten" Enamin 65 unterscheiden sich die entsprechenden Signale ebenfalls um

¹H-NMR (C₆D₆)
 δ [ppm]



65

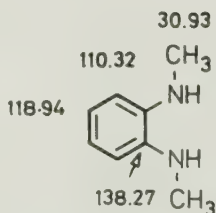
0.28 ppm ($\delta = 2.42$ (s; 6H, NCH_3), 2.70 (s; 4H, NCH_2), 3.82 (s; 2H, $=\text{CH}$), 4.70 (s; 2H, $=\text{CH}$) (C_6D_6))⁸⁸. Die Signale der N-Methylenprotonen von 63c erfahren in Benzol gegenüber den N-Methylprotonen eine ungewöhnlich starke Hochfeldverschiebung, so daß wegen dieser Anomalie ein Vergleich der Spektren von 63c und 65 nicht sinnvoll scheint, um den Einfluß des Anisotropieeffekts des Cyanrestes in 63c auf die N-Methylprotonen zu untersuchen (die ^1H -NMR-Daten von 65 sind nur in Benzol gemessen worden). Eine Abschätzung kann aber der Vergleich der ^1H -NMR-Daten des E-Isomeren 60c⁸⁴ mit seinem Z-Isomeren, in dem der N-Methylrest der Cyangruppe benachbart ist, liefern. Das Signal der N-Methylprotonen des Z-Isomeren erscheint bei $\delta = 2.96$ (CDCl_3), das des E-Isomeren bei $\delta = 2.62$ (CDCl_3). Die Tieffeldverschiebung des N-Methylprotonensignals des Z-Isomeren um 0.34 ppm dürfte von der magnetischen Anisotropie des Cyanrestes verursacht werden. Das Signal der Methylaminprotonen von 61b ($\delta = 3.10$ (CDCl_3))^{76b} erscheint ebenfalls tieffeldverschoben wie das der Methylaminprotonen von 63c.

^{13}C -NMR-Spektren

Ein Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums von 63c mit dem von 65 ($\delta = 40.1$ (q; NCH_3), 51.3 (t; NCH_2), 83.6 (t; $=\text{CH}_2$), 149.8 (s; NC=) (C_6D_6))⁸⁸ legt die Zuordnung der Signale von 63c eindeutig fest.

Die Signale der Benzolringkohlenstoffatome in 64a,b wurden durch Vergleich mit dem Spektrum von N,N'-Dimethyl-o-phenylen-diamin (66) zugeordnet.

^{13}C -NMR (CDCl_3)
 δ [ppm]



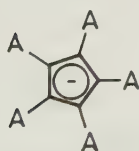
Die Zuordnung bei 66 stützt sich auf die mit Substituenteninkrementen^{83b} berechneten ^{13}C -NMR-Daten (113.1 (C-3, C-6), 117.7 (C-4, C-5), 133.7 (C-1, C-2)). Die $^1\text{J}(\text{C}-2, \text{H}-2)$ -Spin-Spinkopplung in 64b ist mit $\underline{J} = 137.8$ Hz größer als die entsprechende im Cyclopentadien mit $\underline{J} = 125$ Hz. Die hauptsächliche Ursache dafür ist der induktive Effekt der polaren Substituenten^{83c}.

2. Stabile donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienyl-Anionen und -Kationen

2.1. Donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienyl-Anionen

2.1.1. Literaturübersicht

Von der Vielzahl akzeptorsubstituierter Cyclopentadienyl-Anionen seien hier nur diejenigen mit fünf gleichen Resten A aufgeführt. Das Pentacyan-cyclopentadienyl-Anion (67a)⁸⁹ ist die bisher schwächste organische Base. Der pK_s -Wert der nicht isolierten konjugierten Säure ist kleiner als -11. 67c⁹⁰ wird aus 67b⁹¹ durch Erhitzen in Ammoniaklösung hergestellt. Von

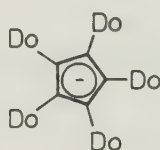


67

	A
<u>67a</u>	CN
<u>67b</u>	CO_2Me
<u>67c</u>	CO_2NH_2
<u>67d</u>	CF_3
<u>67e</u>	Cl
<u>67f</u>	F
<u>67g</u>	Ph

67d⁹², dessen konjugierte Säure eine Säurestärke hat, die der der Schwefelsäure nahekommt, ist nur ein ¹⁹F-NMR-Spektrum bekannt. Das Pentachlor-cyclopentadienid (67e, Thalliumsalz)⁹³ zersetzt sich oberhalb von -15 °C, 67f (Thallium- und Caesiumsalz)⁹⁴ ist nur unterhalb von -30 °C stabil. Dagegen ist das Pentaphenyl-cyclopentadienid (67g, Alkalimetallsalz)⁹⁵ bei Raumtemperatur stabil wie auch das unsubstituierte Cyclopentadienid (Alkalimetallsalz)⁹⁶.

Donorsubstituierte Cyclopentadienyl-Anionen gibt es nur wenige. Von denjenigen mit fünf Donorresten ist das Penta-methyl-cyclopentadienid (68a, Lithiumsalz)⁹⁷ in Lösung erzeugt



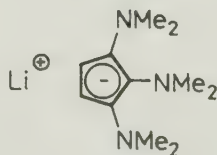
	Do
<u>68a</u>	Me
<u>68b</u>	SMe

68

worden (spektroskopische Daten sind keine bekannt). Dieses Anion ist in den letzten Jahren häufig als Komplexligand in der metallorganischen Chemie eingesetzt worden. Das Tetraphenyl-arsoniumsalz von 68b⁹⁸ ist bei Raumtemperatur stabil. Das Lithium-dimethylamino-cyclopentadienid (69)⁹⁹ ist durch elektrophile Aminierung des Cyclopentadienyl-Anions und anschließender Deprotonierung des Umsetzungsprodukts mit n-Butyllithium hergestellt worden; es wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.



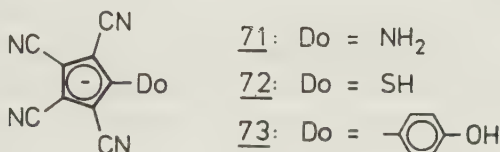
69



70

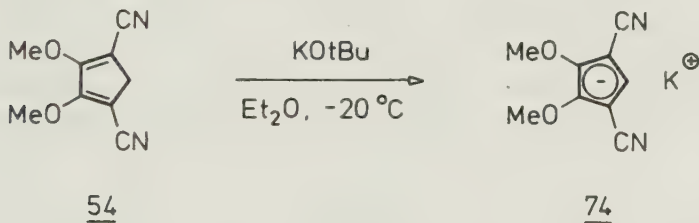
Bei der Umsetzung von Tris(dimethylamino)cyclopropenylium-perchlorat mit zwei Moläquivalenten Vinylolithium wird das Lithium-1,2,3-tris(dimethylamino)-cyclopentadienid (70)¹⁰⁰ gebildet (keine zuverlässigen spektroskopischen Daten bekannt).

Zu den donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadienyl-Anionen gehören 71-73⁸⁹.

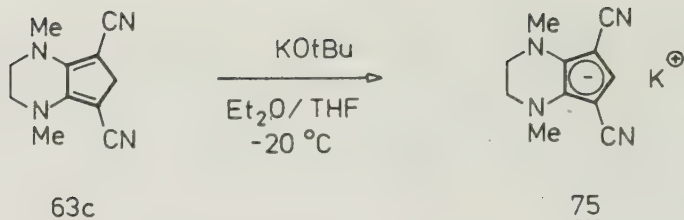


2.1.2. Synthese donor-akzeptor-substituierter Cyclopentadienyl-Anionen

Das Cyclopentadien 54 wird mit Kalium-tert-butylat in Ether praktisch quantitativ zum hellbeigefarbenen Kalium-cyclopentadienid 74 deprotoniert. 74 ist eine bei Raumtemperatur stabile, aber luftempfindliche Verbindung.

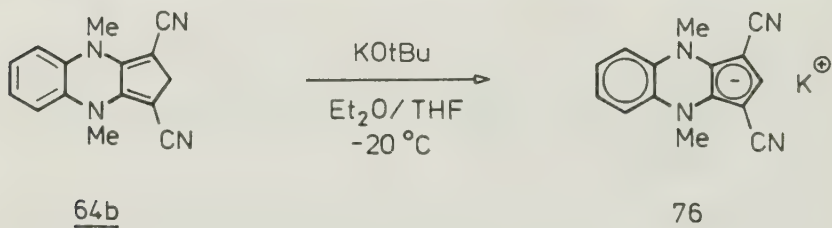


Die Deprotonierung von 63c gelingt sowohl mit n-Butyllithium als auch mit Kalium-tert-butylat in Tetrahydrofuran. Isoliert wurde nur das Kaliumsalz 75, das aus einer Tetrahydrofuran-Etherlösung ausfiel. Es ist ein bei Raumtemperatur stabiles, grüngelbliches Pulver, das sehr luftempfindlich ist (Rotfär-



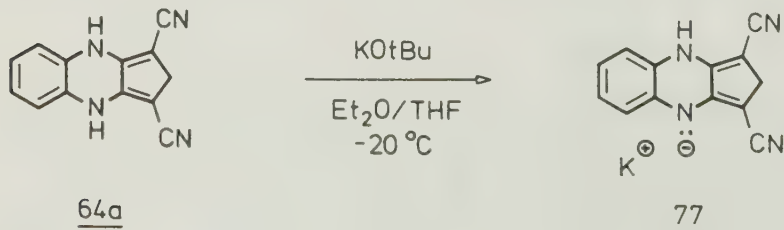
bung). Die Elementaranalyse von 75 ist nicht ganz korrekt.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen entsteht aus 64b das Salz 76, das zunächst als gelbes Öl ausfällt, aber durch Ab-



kühlen oder Rühren mit Ether kristallisiert. Das bei Raumtemperatur stabile, beigefarbene Pulver ist extrem luftempfindlich (Blaugrünfärbung). 76 wurde nicht analysenrein erhalten.

Aus 64a wird mit Kalium-tert-butylat in Ether/Tetrahydrofuran eine gelbe, luftempfindliche Verbindung erhalten, von der nur ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Dieses läßt erkennen, daß 64a am Stickstoffatom zu 77 deprotoniert worden ist.



2.1.3. Spektroskopische Daten von 74-77

Die spektroskopischen Daten von 74-77 sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Spektroskopische Daten von 74-77

Verb.	IR (Nujol) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (rel. Banden- intensität)
<u>74</u>	2224 w 2186 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2171 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2130 w 1590 w 1558 m 1481 m	421 (1.05) 352 (1.45) 275 (81.3) 220 (<u>100</u>)
<u>75</u>	2180 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2164 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2139 w 1636 m 1599 s 1533 m 1465 s	362 S (14.1) 321 (70.8) 309 (87.1) 299 (70.8) 229 (<u>100</u>)
<u>76</u>	-	413 (43.8) 390 (53.8) 370 (40.8) 352 S (26.0) 320 S (15.4) 279 S (59.2) 258 (<u>100</u>) 223 S (49.7) 212 S (60.0)

Fortsetzung der Tabelle 5:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ [ppm]
<u>74</u>	(CD_3CN) 3.71 (s; 6H, OCH_3) 5.93 (s; 1H, 5-H) ($[\text{D}_6]$ DMSO) 3.63 (s; 6H, OCH_3) 5.80 (s; 1H, 5-H)	60.91 (q, $\underline{J}=142.8$ Hz; OCH_3) 75.15 (s; C-1, C-3) 108.95 (d, $\underline{J}=172.1$ Hz; C-2) 121.00 (s; C $\equiv$ N) 134.88 (s; C-4, C-5)
<u>75</u>	(CD_3CN) 2.66 (s; 6H, NCH_3) 2.79 (s; 4H, NCH_2) 6.05 (s; 1H, 6-H) ($[\text{D}_6]$ DMSO) 2.63 (s; 6H, NCH_3) 2.73 (s; 4H, NCH_2) 5.96 (s; 1H, 6-H)	43.44 (q, $\underline{J}=133.4$ Hz; NCH_3) 48.63 (t, $\underline{J}=133.0$ Hz; C-2, C-3) 75.23 (s; C-5, C-7) 113.49 (d, $\underline{J}=170.3$ Hz; C-6) 122.89 (s; C $\equiv$ N) 125.34 (s; C-4a, C-7a)
<u>76</u>	(CD_3CN) 3.04 (s; 6H, NCH_3) 5.98 (s; 1H, 2-H) 6.18 (AA'BB'-Signal, A-Teil; 2H, Benzolring-H) 6.40 (AA'BB'-Signal, B-Teil; 2H, Benzolring-H) ($[\text{D}_6]$ DMSO) 2.96 (s; 6H, NCH_3) 5.86 (s; 1H, 2-H) 6.09 (AA'BB'-Signal, A-Teil; 2H, Benzolring-H) 6.36 (AA'BB'-Signal, B-Teil; 2H, Benzolring-H)	35.64 (q, $\underline{J}=136.0$ Hz; NCH_3) 73.95 (s; C-1, C-3) 110.60 (d, $\underline{J}=155.7$ Hz; C-5, C-8) 113.46 (d, $\underline{J}=172.3$ Hz; C-2) 119.98 (d, $\underline{J}=160.0$ Hz; C-6, C-7) 120.41 (s; C-3a, C-9a) 122.17 (s; C $\equiv$ N) 140.32 (s; C-4a, C-8a)

Fortsetzung der Tabelle 5:

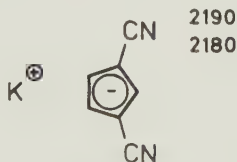
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]
<u>77</u>	3.46 (s; 2H, 2-H) 6.50 (mc; 4H, Benzolring-H) 7.50 (s, breit; 1H, 9-H)

IR-Spektren

Im IR-Spektrum von 74 erscheinen zwei starke Cyanbanden bei 2186 cm^{-1} und 2171 cm^{-1} . Die Frage, ob die zwei schwachen Banden bei 2224 cm^{-1} und 2130 cm^{-1} 74 oder einem bei der Probenbereitung entstandenen Zersetzungsprodukt von 74 zuzuordnen ist, bleibt offen.

Im Spektrum des Kaliumcyclopentadienids 75 erscheinen ebenfalls zwei starke Cyanbanden bei 2180 cm^{-1} und 2164 cm^{-1} . Auch hier bleibt die Frage ungeklärt, ob die ausgeprägte Schulter bei 2139 cm^{-1} 75, einem Zersetzungsprodukt oder einer Verunreinigung zuzuordnen ist. Das Auftreten von zwei Cyanbanden bei symmetrischen Dinitrilen ist ungewöhnlich⁷⁷, wird aber auch beim Kalium-1,3-dicyan-cyclopentadienid (78)⁸⁹ (IR (Nujol): $\nu = 2190, 2180\text{ cm}^{-1}$) und Fumaronitril¹⁰¹ (IR: $\nu = 2271\text{ w}, 2242\text{ cm}^{-1}$) beobachtet.

IR (Nujol)
 ν [cm^{-1}]



78

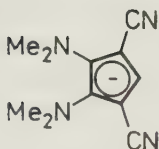
UV/VIS-Spektren

Die Extinktionen der sehr oxidationsempfindlichen Cyclopentadienide 74 und 75 wurden unter Argon qualitativ gemessen. Um eine relative Bandenintensität anzugeben, wurde der intensivsten Bande willkürlich die Intensität 100 gegeben. Das Absorptionsmaximum der längstwelligen, wenig intensiven Bande von 74 liegt bei $\lambda_{\max} = 421 \text{ nm}$. Dieser Bande schließt sich ein langer Ausläufer bis $\lambda = 700 \text{ nm}$ an, der auch durch Verunreinigungen und/oder Oxidationsprodukte von 74 verursacht sein könnte. Das nach PPP berechnete längstwellige Absorptionsmaximum von 74 ($\lambda_{\max} (\lg F) = 421 \text{ nm} (2.56)$)¹⁸ stimmt mit dem gemessenen überein. Mit Hilfe einer an mehreren alternierenden und nichtalternierenden unsubstituierten Carbanionen geeichten Ausgleichsgeraden (1)¹⁰² ergibt sich mit dem Wert für die HMO-Anregungs-

$$\Delta E = (20270 \Delta E_{\pi} + 2520) \text{ cm}^{-1} \pm 610 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

energie von 74 ($\Delta E_{\pi} = 0.827 \text{ B}$; $\alpha_O = \alpha_C + 2.5 \text{ B}$, $\alpha_N(\text{C}\equiv\text{N}) = \alpha_C + 1.0 \text{ B}$, $B_{CO} = B_{CN} = B_{CC}$) eine optische Anregungsenergie ΔE , die einer Wellenlänge von $519 \text{ nm} \pm 16 \text{ nm}$ entspricht und erheblich von der experimentell gefundenen Wellenlänge ($\lambda_{\max} = 421 \text{ nm}$) abweicht. Gleichung (1) scheint also nur auf unsubstituierte Carbanionen zuverlässig angewendet werden zu können.

Das Kaliumcyclopentadienid 75 hat ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 321 \text{ nm}$ mit einer Schulter bei $\lambda = 362 \text{ nm}$. Wie bei 74 erscheint im Spektrum von 75 eine lange Endabsorption über den gesamten sichtbaren Spektralbereich. Eine sichere Zuordnung der schwachen Banden im langwelligen Teil des Spektrums ist nicht möglich, weil die Absorption auch von Verunreinigungen und/oder Oxidationsprodukten herrühren könnte. In Tabelle 5 ist die relative Bandenintensität (die Bande bei $\lambda = 229 \text{ nm}$ erhält willkürlich die Intensität 100) angegeben, weil nur ein qualitatives Spektrum aufgenommen wurde. Das nach der PPP-Methode berechnete längstwellige Absorptionsmaximum von 79, das dem Cyclopentadienyl-Anion 75 entspricht, liegt bei $\lambda_{\max} (\lg F) = 635 \text{ nm} (2.80)$ ¹⁸. Gleichung (1) liefert für

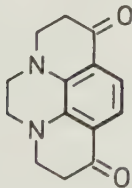


79

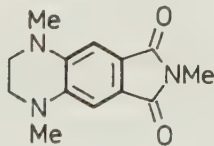
75 ($\Delta E_{\pi} = 0.641 \text{ B}$; $\alpha_N = \alpha_C + 1.5 \text{ B}$, $\alpha_N(\text{C}\equiv\text{N}) = \alpha_C + 1.0 \text{ B}$; $\beta_{\text{CN}} = \beta_{\text{CC}}$) ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$. 74 und 75 absorbieren längerwellig als Kaliumcyclopentadienid⁹⁶ ($\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 220 \text{ nm (S)} (3.95) (\text{Ether})$) und 78⁸⁹ ($\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 274 (4.32), 218 \text{ nm (Wasser)}$)).

Im Spektrum von 76 erscheint eine längstwellige intensive Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 413 \text{ nm}$. Intensitätsschwache Banden von 76 im längerwelligen Bereich jenseits von $\lambda_{\text{max}} = 413 \text{ nm}$ können nicht ausgeschlossen werden. Nach PPP-Rechnungen¹⁸ sollten noch längerwellige Absorptionsbanden auftreten ($\lambda_{\text{max}} (\lg F) = 779 (1.57), 630 \text{ nm (3.06)}$)).

Eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande durch Donor- und Akzeptorreste ist bei Benzolen beobachtet¹⁰³ und auch im Hinblick auf den Chromophor untersucht worden¹⁰⁴. Die längstwelligen Absorptionsbanden der donor-akzeptor-substituierten Benzole 80^{103a} (tiefrote Kristalle; $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 480 (3.74), 330 (3.90), 269 (3.86), 232 \text{ nm (4.31)}$ (Ethanol)) und 81^{103b} (rote Nadeln; $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 340 (3.64)$,



80



81

296 (4.58), 260 nm (4.11) (Ethanol)) sind gegenüber der längstwelligen Bande von Benzol^{79c} ($\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 262 (2.41), 208 (3.90), 189 nm (4.74) (Hexan)) bathochrom verschoben.

¹H-NMR-Spektren

In der Reihe 74, 76 und 75 beobachtet man eine geringfügig zunehmende Tieffeldverschiebung der Signale der Fünfringprotonen (δ = 5.93, 5.98 und 6.05 (CD₃CN)). Die chemischen Verschiebungen liegen zwischen denen des Kaliumcyclopentadienids (δ = 5.63 (CD₃CN)) und denen von 78⁸⁹ (δ = 6.08 (s; 2H, 4-H, 5-H), 6.59 (s; 1H, 2-H) (CD₃CN)).

Die Signale der Protonen der O- bzw. N-Methylgruppen von 74, 75 und 76 erscheinen wegen der negativen Ladung dieser Verbindungen erwartungsgemäß bei höherem Feld als die der konjugierten Säuren. Die Sechsringprotonensignale von 76 zeigen ein typisches AA'BB'-Aufspaltungsmuster.

Das Spektrum von 77 zeigt ein Singulett (δ = 7.50), das aufgrund seines hohen δ -Wertes dem NH-Proton in 77 zugeordnet werden muß. Bei einer Deprotonierung am Fünfring zu einem Cyclopentadienid, würde man wie bei 76 einen Wert von $\delta \approx 6.0$ erwarten. Das Multiplettsignal der Sechsringprotonen von 77 unterscheidet sich deutlich von dem von 76. Die Deprotonierung erfolgt also eindeutig am Stickstoffatom.

¹³C-NMR-Spektren

Das ¹³C-NMR-Signal von C-2 von 74 (δ = 108.95) ist gegenüber den Signalen der entsprechenden C-Atome von 75 (δ = 113.49) und 76 (δ = 113.46) hochfeldverschoben. Aber gegenüber dem Signal von Lithiumcyclopentadienid^{83d,e} (δ = 102.8, J = 159.1 Hz) sind alle drei Signale tieffeldverschoben. Die ¹J(C-H)-Kopplungskonstanten dieser Kohlenstoffatome von 74, 75 und 76 sind mit J = 170-172 Hz größer als die ¹J(C-H)-Kopplungskonstante von Lithiumcyclopentadienid.

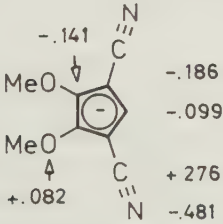
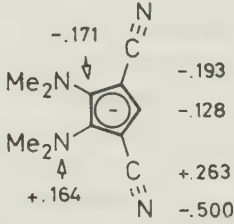
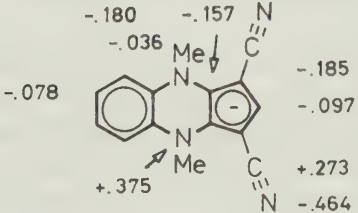
Die Signale der O- und N-Methyl-Kohlenstoffatome von 74, 75 und 76 sind trotz der höheren negativen Ladungsdichte der jeweiligen Moleküle gegenüber den Signalen in den Spektren ihrer

konjugierten Säuren geringfügig zu tieferem Feld verschoben, was mit einem Ringstromeffekt, hervorgerufen durch den aromatischen Fünfring, erklärt werden könnte.

Die quartären C-Atome C-3a und C-9a bzw. C-4a und C-8a können aufgrund der Feinstruktur der Signale im spin-spin-gekoppelten Spektrum zugeordnet werden. Das Signal bei $\delta = 120.41$ erscheint als Doppelquartett, was auf die ^{13}C -H-Fernkopplungen mit 2-H und den Methylprotonen zurückzuführen ist; es ist damit C-3a und C-9a zuzuordnen. Die Feinstruktur des Signals von C-4 und C-8a bei $\delta = 140.32$ ist erwartungsgemäß komplizierter.

Versucht man die ^{13}C -NMR-Signale mit Hilfe der berechneten π -Nettoladungen¹⁸ (PPP) (Tab. 6) den C-Atomen zuzuordnen, ergibt sich für die an Heteroatomen gebundenen C-Atome eine unbefriedigende Korrelation.

Tabelle 6: π -Nettoladungen nach PPP¹⁸ von 74, 79 und 76

 <u>74</u>	 <u>79</u>
 <u>76</u>	

2.1.4. Basizität der Anionen 74-76

Die Basizität des Cyclopentadienyl-Anions bzw. die Acidität des Cyclopentadiens hängen vom Lösungsmittel ab. So wurden elektronenspektroskopisch (in Wasser) ein pK_s -Wert von 16.0 ± 0.2^{105} , in Cyclohexylamin ein Wert von $pK = 16.65 \pm 0.05^{105}$ und in Dimethylsulfoxid^{106a} Werte von $pK = 18.1^{106b}$ und $pK = 18.0^{106c}$ gemessen. Die Bestimmung des pK -Werts von Cyclopentadien erfolgte auch NMR-spektroskopisch mit Lithiumdicyclohexylamid und N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin in Tetrahydrofuran relativ zu t-Butylalkohol. Man erhielt einen Wert von $pK = 18.2 \pm 0.2^{107}$.

Grundsätzlich ist die elektronenspektroskopische Methode zur Bestimmung der Aciditäten der NMR-spektroskopischen vorzuziehen, weil die erstere mit verdünnten Lösungen auskommt und damit Probleme wie Löslichkeit, Ionenassoziationen und Aktivitätsänderungen eine geringere Rolle spielen¹⁰⁸. Trotzdem wurde in dieser Arbeit die NMR-spektroskopische Methode wegen ihrer Einfachheit - im vorliegenden Fall - zur Bestimmung der Aciditäten angewendet.

Die Acidität von 63c (bzw. Basizität von 75) wurde relativ zu der von Cyclopentadien in Dimethylsulfoxid (DMSO) und Acetonitril bestimmt, die Acidität von 64b (bzw. Basizität von 76) relativ zu 63c in den gleichen Lösungsmitteln. Für das Cyclopentadien 54 (konjugierte Säure zu 74) wurde nur ein maximaler pK -Wert in Dimethylsulfoxid abgeschätzt. Die Methode beruht auf der Messung der relativen Gleichgewichtskonzentrationen von Säure und konjugierter Base, die aus den Integralen der Signale des ^1H -NMR-Spektrums erhalten werden.

Es wurde eine Lösung von 75 und frisch destilliertem Cyclopentadien (82) unter Argon in $[D_6]$ Dimethylsulfoxid bzw. $[D_3]$ -Acetonitril hergestellt. Nach wenigen Minuten wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen (s. Abb. 3). Mehrere Messungen der gleichen Lösung lieferten innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Resultate, so daß auf eine ausreichend schnelle Gleichgewichtseinstellung geschlossen werden kann. Aber gegenüber der NMR-Zeitskala ist der Protonenaustausch langsam, denn es wurden

ten nach Zusammengeben der Substanzen erschienen im Spektrum nur noch die Signale von 75. Das Cyclopentadien wurde offensichtlich in einer Nebenreaktion dem Gleichgewicht entzogen (Signale des Dimeren von 82 waren nicht vorhanden). Da diese Nebenreaktion viel langsamer als die Gleichgewichtseinstellung abläuft, ist der Einfluß auf die Messung der Gleichgewichtskonstanten K' vernachlässigbar klein.

Die relativen Konzentrationen der miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies, die gleich den Quotienten aus den Integralen (der Mittelwert aus drei Integralmessungen ist angegeben) und der Anzahl der Protonen sind, sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Meßergebnisse aus den ^1H -NMR-Spektren der miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies 75, 82, 63c und 83a in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (A) und CD_3CN (B)

Die Gleichgewichtskonstante K' einer Reaktion $A^- + HB \rightleftharpoons HA + B^-$ wird nach Gleichung (2) berechnet. Also für $[HA] = [63c]$

$$K' = \frac{[HA] [B^-]}{[A^-] [HB]} \quad (2)$$

und $[HB] = [82]$ ergibt sich dann:

$$K' = \frac{[63c] [83a]}{[75] [82]}$$

Der negative Logarithmus von K' entspricht der Differenz des pK-Wertes zwischen HB und HA.

$$\begin{aligned} -\lg K' &= pK' = \Delta pK \\ \Delta pK &= pK(HB) - pK(HA) \end{aligned}$$

Der pK-Wert von 63c berechnet sich demnach unter Verwendung von $pK(82) = 18.0$ in Dimethylsulfoxid zu:

$$\begin{aligned} pK(63c) &= pK(82) - \Delta pK(82/63c) \\ &= 18.0 - 3.0 = 15.0 \end{aligned}$$

Man erhält für 63c einen Wert von $pK = 15.0 \pm 0.5$ in Dimethylsulfoxid (Tabelle 8). Der maximale Meßfehler wurde abgeschätzt.

Tabelle 8: Gleichgewichtssacidität (pK) von 63c in $[D_6]$ Dimethylsulfoxid und $[D_3]$ Acetonitril^b bei 30 °C

Lösungs- mittel	NMR- Probe Nr.	c_o^a [mol/l]	K'	ΔpK	pK
$[D_6]$ DMSO	1	0.4	$7.11 \cdot 10^{-4}$	3.15 ± 0.5	15.0 ± 0.5
	2	0.4	$1.47 \cdot 10^{-3}$	2.83 ± 0.5	
	Mittelwert			2.99 ± 0.5	
CD_3 CN	1	0.4	$2.14 \cdot 10^{-2}$	1.67 ± 0.3	$16.5^b \pm 0.3$
	2	0.8	$4.41 \cdot 10^{-2}$	1.36 ± 0.3	
	Mittelwert			1.52 ± 0.3	

a) c_o = Anfangskonzentration an 75 bzw. 82

b) Der pK-Wert bezieht sich auf den pK-Wert von Cyclopentadien (82) in DMSO

In Acetonitril ist der ΔpK -Wert nur halb so groß, weswegen der pK -Wert (16.5 ± 0.3) mit einem kleineren Fehler behaftet ist als in Dimethylsulfoxid. Dieser pK -Wert (16.5), in Acetonitril gemessen, bezieht sich auf den pK -Wert von Cyclopentadien (82), der jedoch in Dimethylsulfoxid gemessen worden ist. Deswegen ist der pK -Wert (16.5) nicht als absoluter Wert in Acetonitril zu sehen, sondern relativ zu den Werten, die in Dimethylsulfoxid gemessen worden sind.

Die Acidität von 64b wurde relativ zu der von 63c bestimmt. Äquimolare Mengen von 75 und 64b wurden unter Argon in $[D_6]$ DMSO bzw. $[D_3]$ Acetonitril gelöst, wobei ein Teil von 64b als Bodensatz blieb. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt auch hier ausreichend schnell; ^1H -NMR-Spektrum siehe Abbildung 4. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

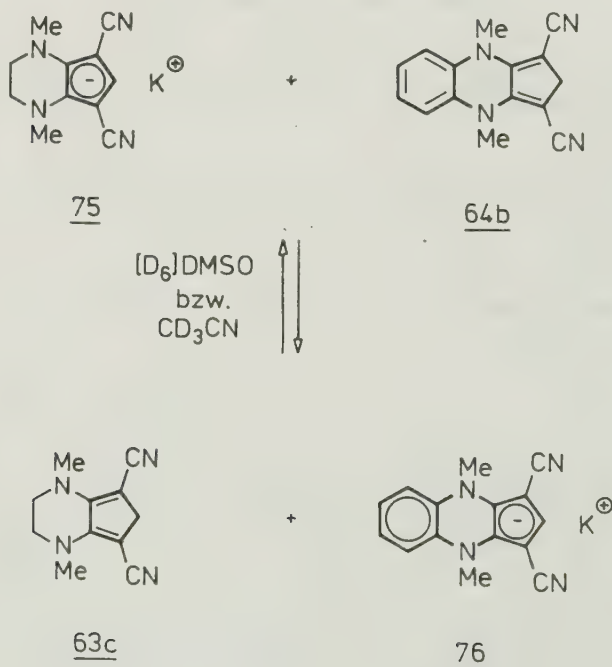
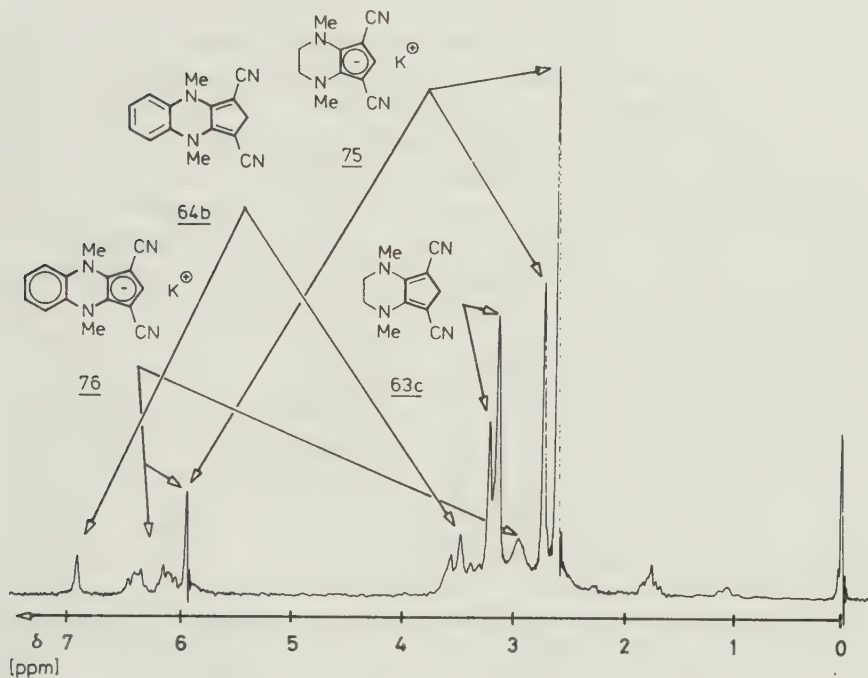


Abbildung 4: ^1H -NMR-Spektrum eines Gleichgewichtsgemisches aus 75, 64b, 63c und 76 ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)



Die Auswertung der nach fünfminütiger Reaktionszeit aufgenommenen Spektren lieferte innerhalb des Meßfehlers die gleichen Resultate wie nach 24stündiger Reaktionszeit (s. Tab. 10).

Der pK -Wert von 64b in Dimethylsulfoxid wurde berechnet nach

$$\begin{aligned} \text{pK}(\underline{64b}) &= \text{pK}(\underline{82}) - \Delta\text{pK}(\underline{63c}/\underline{64b}) \\ &= 15.0 - (-0.4) = 15.4 \end{aligned}$$

Der pK -Wert von 64b in Dimethylsulfoxid (15.4 ± 0.9) stimmt innerhalb der Meßfehlergrenze mit dem von 63c ($\text{pK} = 15.0 \pm 0.5$) überein. Ebenso hat 64b in Acetonitril ($\text{pK} = 16.6 \pm 1.0$) praktisch die gleiche Säurestärke wie 63c ($\text{pK} = 16.5 \pm 0.5$).

Tabelle 9: Meßergebnisse aus den ^1H -NMR-Spektren der miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies 75, 64b, 63c und 76 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ und CD_3CN

	NMR- Probe Nr.	Reak- tions- zeit	<u>75</u> [D_6]DMSO	<u>64b</u> [D_6]DMSO	<u>63c</u> [D_6]DMSO	<u>76</u> [D_6]DMSO
Protonen	1, 2	-	NCH_3	5-H, 6-H 7-H, 8-H	CH_2 , NCH_2 NCH_3	5-H, 6-H 7-H, 8-H
Anzahl der Protonen	1, 2	-	6	4	12	4
Integral [cm]	1	20 min	6.3	0.6	7.3	2.2
		2 h	6.3	0.6	7.7	2.3
		24 h	7.75	0.65	8.4	2.6
	2	5 min	5.4	0.6	8.2	2.2
		45 min	4.9	0.8	8.6	2.4
		24 h	4.9	1.1	9.8	2.6
Integral pro Proton = relative Konz. [cm/Proton]	1	20 min	1.05	0.15	0.608	0.55
		2 h	1.05	0.15	0.642	0.575
		24 h	1.29	0.163	0.70	0.65
	2	5 min	0.90	0.15	0.683	0.55
		45 min	0.817	0.2	0.717	0.60
		24 h	0.817	0.275	0.817	0.65

Fortsetzung der Tabelle 9:

	NMR- Probe Nr.	Reak- tions- zeit	<u>75</u> CD ₃ CN	<u>64b</u> CD ₃ CN	<u>63c</u> CD ₃ CN	<u>76</u> CD ₃ CN
Protonen	1, 2	-	NCH ₂ NCH ₃	5-H, 6-H 7-H, 8-H	CH ₂ , NCH ₂ NCH ₃	5-H, 6-H 7-H, 8-H
Anzahl der Protonen	1, 2	-	10	4	12	4
Integral [cm]	1 2	15 min 5 min	8.9 11.2	0.4 0.45	4.8 5.3	1.3 1.3
Integral pro Proton = relative Konz. [cm/Proton]	1 2	15 min 5 min	0.89 1.12	0.1 0.11	0.40 0.44	0.325 0.325

Tabelle 10: Gleichgewichtsacidität (pK) von 64b in [D₆]Dimethyl-
sulfoxid und [D₃]Acetonitril^b bei 30 °C

Lösungs- mittel	NMR- Probe Nr.	Reak- tions- zeit	c ₀ ^a [mol/l]	K'	ΔpK	pK
[D ₆]DMSO	1	20 min	0.4	2.1	-0.33 ± 0.4	15.4 ± 0.9
		2 h	0.4	2.3	-0.37 ± 0.4	
		24 h	0.4	2.2	-0.34 ± 0.4	
	2	5 min	0.2	2.8	-0.44 ± 0.4	
		45 min	0.2	2.6	-0.42 ± 0.4	
		24 h	0.2	2.4	-0.37 ± 0.4	
	Mittelwert	-	-	-	-0.4 ± 0.4	

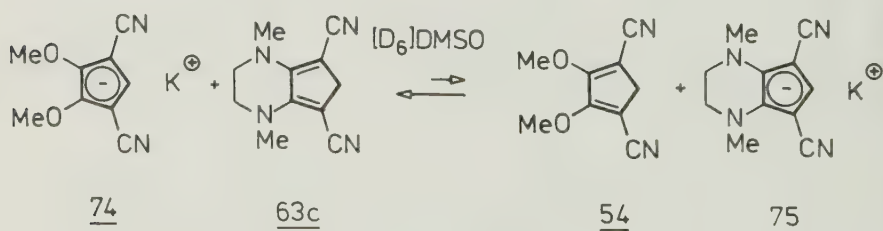
Fortsetzung der Tabelle 10:

Lösungs- mittel	NMR- Probe Nr.	Reak- tions- zeit	c_o^a [mol/l]	K'	ΔpK	pK
CD_3CN	1	15 min	0.2	1.5	-0.16 ± 0.5	$16.6^b \pm 1.0$
	2	5 min	0.2	1.1	-0.06 ± 0.5	
	Mittelwert	-	-	-	-0.1 ± 0.5	

a) c_o = Anfangskonzentration an 75 bzw. 64b

b) Der pK-Wert bezieht sich auf den von Cyclopentadien (82) in DMSO

Im ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von 74 und 63c in Dimethylsulfoxid erscheinen neben den Signalen dieser beiden Verbindungen keine Signale der jeweiligen konjugierten Säure bzw. Base, so daß aufgrund dieses Versuchs nur ein maximaler pK-Wert von 54 abgeschätzt werden kann. Die Acidität von 54 sollte demnach um mindestens drei bis vier pK-Einheiten höher sein als die von 63c. Daraus ergibt sich für 54 ein maximaler pK-Wert von 11-12.

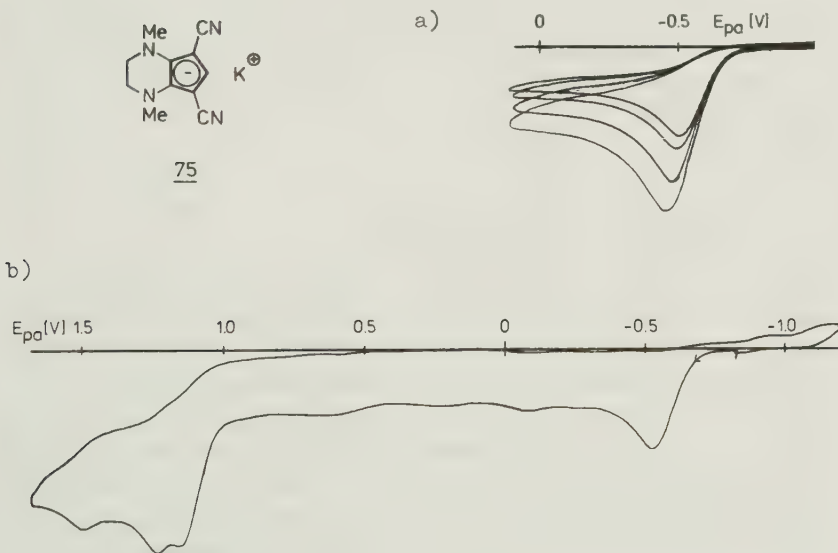


2.1.5. Oxidation von 75

2.1.5.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

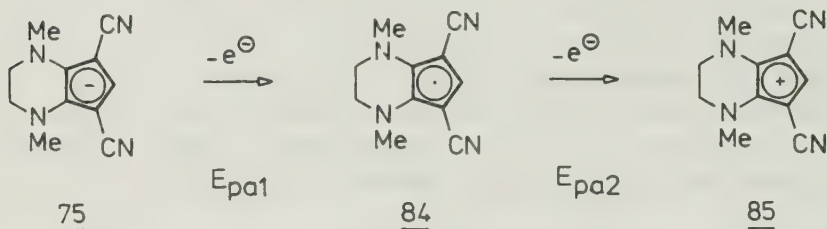
Das Oxidationspotential des Kaliumcyclopentadienids 75 wurde cyclovoltammetrisch¹⁰⁹ bestimmt. Die Messung wurde mit einer 0.01 M Lösung von 75 in Acetonitril/0.1 M Kaliumhexafluorophosphat durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, die Bezugselektrode war eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Das Cyclovoltammogramm von 75 zeigt einen irreversiblen Elektronenübergang bei $E_{pa} = -0.54 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$ (s. Abb. 5). Die angegebenen Redoxpotentiale beziehen sich auf die Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) als Bezugselektrode, um mit Literaturwerten besser vergleichen zu können (s. unter 3.3.4.1).

Abbildung 5: Cyclovoltammogramm von 75 in Acetonitril vs. Ag/AgCl/3 M NaCl; 0.01 M 75, 0.1 M KPF₆
a) $v = 150, 250, 350, 450 \text{ mV/s}$, b) $v = 250 \text{ mV/s}$



Das Oxidationspotential wurde durch den Schnittpunkt der Gerade, die durch die Maxima der Peaks gelegt wurde, mit der Nulllinie festgelegt.

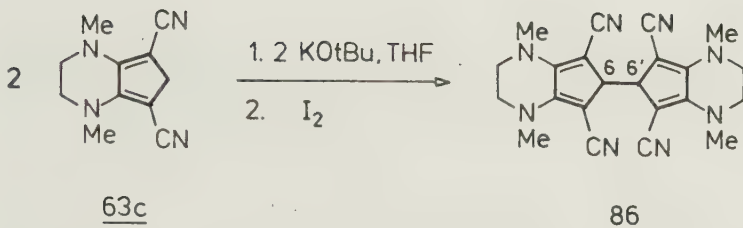
Legt man eine Einelektronenoxidation zugrunde, dann entsteht aus 75 das donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienyl-Radikal 84, das sehr schnell weiterreagiert, weswegen kein reversibler Elektronenübergang beobachtet wird. Die Oxidation von



75 zum Cyclopentadienyl-Kation 85 kann nicht ausgeschlossen werden. Ist die Potentialdifferenz $E_{pa2} - E_{pa1} = \Delta E_{pa} < 0.10 \text{ V}$, so erscheint im Cyclovoltammogramm nur eine Welle ^{109b}. Erhöht man das Oxidationspotential, so beobachtet man noch weitere irreversible Elektronenübergänge im Cyclovoltammogramm (s. Abb. 5b), auf die hier nicht eingegangen werden soll (s. unter 2.2.4.1).

2.1.5.2. Oxidation von 75 mit Iod

Natriumcyclopentadienid läßt sich mit Iod zu Bi-2,4-cyclopentadienyl, das bei tiefer Temperatur isoliert werden kann, oxidieren ¹¹⁰. Das donor-akzeptor-substituierte Kaliumcyclopentadienid 75 geht eine analoge Reaktion ein. Wird 75, aus 63c mit Kalium-tert-butylat in Tetrahydrofuran hergestellt, in Lösung bei -55°C mit Iod versetzt, so entsteht das in reinem Zustand farblose Dimere 86 in hoher Ausbeute (82%). Im Gegensatz zum Bi-2,4-cyclopentadienyl, das unter Basenkatalyse leicht tautomerisiert, ist 86 stabil (Donor-Akzeptor-Effekt).



Es zersetzt sich ab 230 °C unter Rotviolettffärbung. 86 dürfte entweder durch Dimerisierung des zunächst entstehenden Radikals 84 oder durch Reaktion von 85 mit 75 gebildet werden.

Die spektroskopischen Daten von 86 sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Spektroskopische Daten von 86

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>86</u>	2180 s (C≡N) 1600 s (C=C)	372 S (3.87) 354 S (4.10) 319 (4.47)
	^1H -NMR δ [ppm]	^{13}C -NMR (CDCl_3) δ [ppm]
	(CDCl_3) 3.26 (s; 2OH, NCH_3 , NCH_2) 3.90 (s; 2H, 6-H, 6'-H) ([D_6]DMSO) 3.15 (s; 12H, NCH_3) 3.28 (s; 8H, NCH_2) 3.73 (s; 2H, 6-H, 6'-H)	39.59 ^a (d; C-6, C-6') 39.59 ^a (q; NCH_3) 48.74 (t; NCH_2) 77.60 (s; C-5, C-5', C-7, C-7') 118.55 (s; C≡N) 150.54 (s; C-4a, C-4a', C-7a, C-7a')
a) Signale fallen zusammen		

IR-Spektren

Das IR-Spektrum von 86 gleicht dem von 63c. Die Frequenzen der Cyanbanden und der C-C-Doppelbindungsbande stimmen bei beiden Verbindungen überein (2180 cm^{-1} bzw. 1600 cm^{-1}).

UV/VIS-Spektren

Das längstwellige Absorptionsmaximum von 86 ($\lambda_{\text{max}} = 319\text{ nm}$) ist gegenüber dem von 63c ($\lambda_{\text{max}} = 310\text{ nm}$) etwas rotverschoben.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

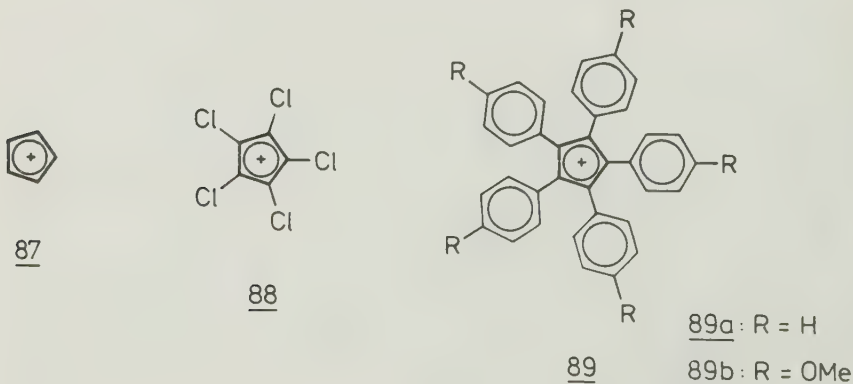
Die Protonen 6-H und 6'-H von 86 ($\delta = 3.90$) sind gegenüber denen von 63c ($\delta = 3.25$) entschirmt.

Die ^{13}C -NMR-Daten von 86 und 63c sind einander sehr ähnlich. Die Signale der Methylkohlenstoffatome und die von C-6 und C-6' von 86 fallen zusammen.

2.2. Donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienyl-Kationen

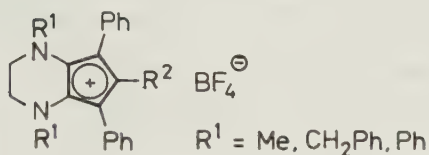
2.2.1. Literaturübersicht

Neben dem instabilen Cyclopentadienyl-Kation (87)⁴² (s. Einleitung) wurden das Pentachlor-cyclopentadienyl-Kation (88)¹¹¹, das Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kation (89a)^{112a} und substi-



tuierte Derivate 89^{112b-e} erzeugt. Diese Kationen wurden nicht isoliert. 89b ist von diesen das einzige bei Raumtemperatur in Lösung beständige Kation.

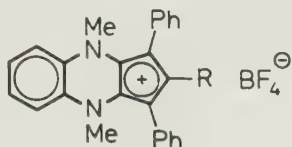
90⁵² und 91¹¹³ sind die ersten stabilen donorsubstituierten Cyclopentadienylumsalze.



90

90a: $R^2 = \text{OEt}$

90b: $R^2 = \text{NR}_2$

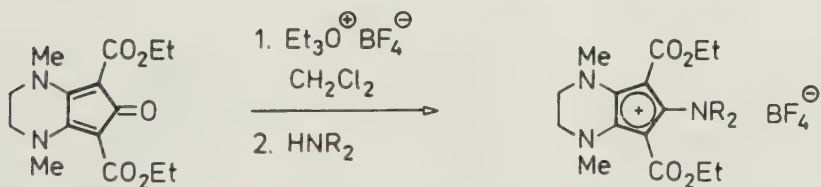


91

$R = \text{OEt},$

NR_2

Bis zum Beginn der eigenen Untersuchungen waren aus der Reihe der donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadienylumsalze nur die Salze 93¹¹³ beschrieben. Sie wurden durch O-Alky-



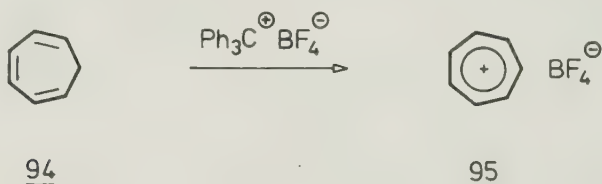
92

93

lierung des Cyclopentadienons 92 und anschließendem Austausch des Ethoxyrestes mit sekundären Aminen hergestellt.

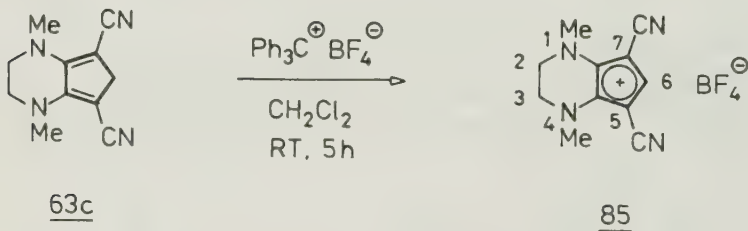
2.2.2. Synthese donor-akzeptor-substituierter Cyclopentadienyl-Kationen

Triphenylmethylium-tetrafluoroborat ist ein bewährtes Reagenz zur Herstellung von Carbeniumsalzen durch Hydridabspaltung^{114a,b}. Diese auf H. Meerwein^{114c} zurückgehende Reaktion wurde zum Beispiel zur Herstellung des Tropylium-tetrafluoroborats (95) aus



Tropyliiden (94) genutzt^{114d}. Die Resonanzenergie des aromatischen Tropyliumions ist hier die Triebkraft der Reaktion.

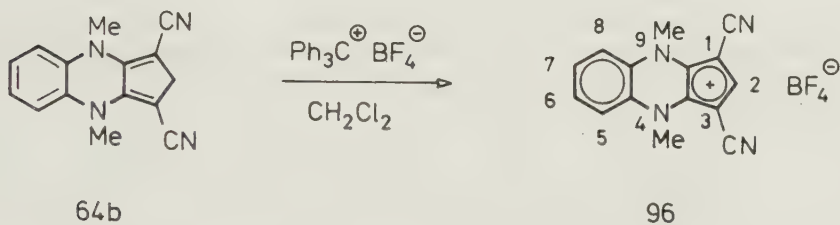
Obwohl bei der Oxidation des Cyclopentadiens 63c zum Cyclopentadienyliumsalz 85 mit Triphenylmethylium-tetrafluoroborat¹¹⁵



ein formal antiaromatisches π -Elektronensystem entsteht, gelingt die Herstellung in Methylenchlorid. 85 entsteht praktisch quantitativ als grüner Feststoff, der in Methylenchlorid sehr schwer löslich ist. Die Reaktion läuft auch in Acetonitril ab, in dem 85 mit tiefgrüner Farbe löslich ist. Im festen Zustand ist 85 kurze Zeit an der Luft stabil (es zersetzt sich innerhalb von wenigen Tagen an der Luft), dagegen reagiert es sofort mit Wasser, Alkoholen und Dimethylsulfoxid. Unter Schutzgas

kann 85 monatelang bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen bildet sich das Salz 96 aus 64b. Das dunkelgrüne Pulver wurde durch Überschichten



einer Lösung in Ameisensäure mit Diisopropylether umkristallisiert. Die in 70% Ausbeute erhaltenen schwarzvioletten Kristallsplitter lösen sich mit tiefblauer Farbe. Wie 85 ist auch 96 empfindlich gegenüber nukleophilen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohole, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Die Zersetzung von 96 erfolgt ab 245 °C.

Das Cyclopentadienylsalz 54 reagiert nicht mit Triphenylmethylium-tetrafluoroborat.

2.2.3. Spektroskopische Daten von 85 und 96

Die spektroskopischen Daten von 85 und 96 sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

IR-Spektren

Die Spektren der Kationen 85 und 96 enthalten wie die der Anionen 74 und 75 zwei Cyanbanden, die gegenüber denen der Anionen bei größeren Wellenzahlen erscheinen und denen einer konjugierten Cyangruppe entsprechen.

UV/VIS-Spektren

Das Cyclopentadienylsalz 85 absorbiert extrem langwellig. Die breite längstwellige Bande (λ_{max} (lg ϵ) = 810 nm (2.52)

Tabelle 12: Spektroskopische Daten von 85 und 96

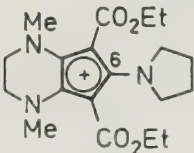
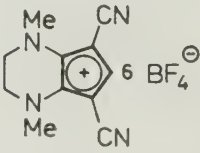
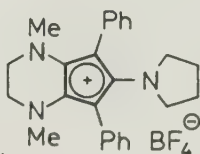
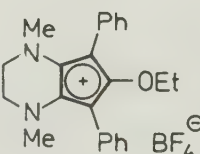
Verb.	IR (Nujol) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>85</u>	2220 w (C $\equiv$ N) 2210 s (C $\equiv$ N) 1658 m 1518 m 1083 s 1055 s 1039 s $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} (\text{BF}_4)$	(CH_3CN) 810 (2.52) 529 (2.22) 426 s (2.46) 350 s (3.59) 320 (4.03) 307 (4.13) 295 (4.06) 225 (4.25) (Ac_2O) 800 345 s 340 s 321 307 295 225 (CF_3COOH) 780 (3.09) 549 s (2.06) 401 (3.20) 368 (3.17) 352 s (3.15) 265 (4.40) (H_2SO_4) 730 (3.15) 555 s (2.44) 415 (3.10) 363 s (3.05) 350 s (3.11) 298 s (3.80) 271 (4.43) 260 s (4.38) 222 (4.32)
<u>96</u>	2231 s (C $\equiv$ N) 2215 s (C $\equiv$ N) 1610 w 1501 w 1462 s 1101 s 1058 s 1035 s $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} (\text{BF}_4)$	(CH_3CN) 645 (3.15) 403 (4.30) 385 (4.21) 290 (4.67) 258 s (4.40) 229 (4.23) 207 (4.39) (CF_3COOH) 643 (3.06) 477 s (2.28) 403 (4.34) 386 s (4.20) 278 (4.77) (H_2SO_4) 615 (3.13) 500 s (2.73) 406 (4.35) 390 s (4.20) 306 s (3.35) 278 (4.75) 226 (4.53) 208 (4.67)

Fortsetzung der Tabelle 12:

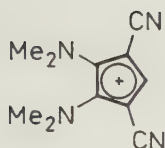
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOD) δ [ppm]
<u>85</u>	(CD_3CN) 3.65 (s; 6H, NCH_3) 4.00 (s; 4H, NCH_2) 8.15 (breit; 1H, 6-H) (CF_3COOH) 3.95 (s; 6H, NCH_3) 4.36 (s; 4H, NCH_2) 8.29 (s; 1H, 6-H)	44.65 (q, $\underline{J}=145.9$ Hz; NCH_3) 52.04 (t, $\underline{J}=150.8$ Hz; C-2, C-3) 80.90 (s; C-5, C-7) 115.9 (breit; C=N) 159.65 (s; C-4a, C-7a) 181.64 (d, $\underline{J}=178.8$ Hz; C-6)
<u>96</u>	(CD_3CN) 5.00 (s, breit; 6H, NCH_3) 8.27 (AA'BB'-Signal, A-Teil; 2H, Benzolring-H) 8.53 (AA'BB'-Signal, B-Teil; 2H, Benzolring-H) 9.05 (breit; 1H, 2-H) (CF_3COOD) 5.23 (s; 6H, NCH_3) 8.35 (AA'BB'-Signal, A-Teil; 2H, Benzolring-H) 8.65 (AA'BB'-Signal, B-Teil; 2H, Benzolring-H) 9.05 (s; 1H, 2-H)	42.56 (q, $\underline{J}=147.2$ Hz; NCH_3) 81.93 (s; C-1, C-3) 114.73 (s; C=N) 120.49 (d, $\underline{J}=169.1$ Hz; C-5, C-8) 132.64 (s; C-4a, C-8a) ^a 136.36 (d, $\underline{J}=163.3$ Hz; C-6, C-7) 142.90 (s; C-3a, C-9a) ^a 164.05 (d, $\underline{J}=181.9$ Hz; C-2)
a) Zuordnung unsicher		

(Acetonitril)) hat eine geringe Extinktion. 85 absorbiert um etwa 250 nm längerwellig als 92 ($\lambda_{\text{max}} = 558$ nm) (s. Tabelle 13). Unter der Voraussetzung, daß der Einfluß einer Estergruppe auf

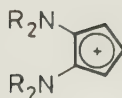
Tabelle 13: UV/VIS-Daten ($\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)) einiger Cyclopentadienyliums Salze

 <u>92</u> BF_4^- $(\text{R} = -(\text{CH}_2)_4-)$ 558 (2.70) (CHCl_3)	 <u>85</u> BF_4^- 810 (2.52) (CH_3CN)
 <u>90b</u> $(\text{R}^1 = \text{Me},$ $\text{R} = -(\text{CH}_2)_4-)$ BF_4^- 620 (2.70) (CHCl_3)	 <u>90a</u> BF_4^- $(\text{R}^1 = \text{Me})$ 735 (Ac_2O)

einen Chromophor etwa dem eines Cyanrestes entspricht, verdeutlicht dieser Vergleich den enormen Einfluß des Pyrrolidinrestes an der Position 6 auf die Lage der längstwelligen Bande. Mit zunehmender Donorstärke der Substituenten an Position 6 in der Reihe 85, 90a ($\text{R}^1 = \text{Me}$) und 90b ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R} = -(\text{CH}_2)_4-$) erfolgt eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande (s. Tab. 13). Eine langwellige Absorption wie sie bei 85 auftritt, wird auch von 97 erwartet (nach PPP berechnet¹⁸: $\lambda_{\max}$ (lg F) = 1170 nm (2.67)). 85 ist eine Modellverbindung für 30,



97



30

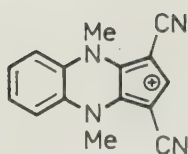
dessen längstwellige Absorptionsbande nach FPP zu $\lambda_{\max} = 1128 \text{ nm}$ ^{7,53} bzw. 1296 nm (30, R = Me)¹⁸ berechnet worden ist.

Die Anellierung eines Benzolrings an 85 ($\lambda_{\max} = 810 \text{ nm}$) zu 96 ($\lambda_{\max} = 645 \text{ nm}$) bewirkt eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande. Diese hypsochrome Verschiebung erhält man auch für das nach PPP berechnete längstwellige Absorptionsmaximum von 96 (nach PPP¹⁸: $\lambda_{\max} (\lg F) = 714 \text{ nm}$ (2.65)).

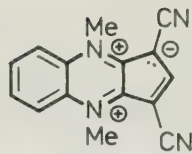
¹H-NMR-Spektren

Die Signale der N-Methyl- und N-Methylenprotonen von 85 ($\delta = 3.65$ und $\delta = 4.00$ (CD_3CN)) erfahren gegenüber denen des Cyclopentadiens 63c wegen der positiven Ladung im Molekül eine Verschiebung um 0.50 ppm und 0.75 ppm zu tieferem Feld. Diese Singulett sind in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ gegenüber denen von 63c verbreitert, in $[\text{D}]\text{Trifluoressigsäure}$ dagegen ebenso scharf. Das Signal des Fünfringprotons (6-H) von 85 erscheint in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ sehr breit, in $[\text{D}]\text{Trifluoressigsäure}$ dagegen als scharfes Singulett.

Im Spektrum von 96 erscheint das gegenüber 64b verbreiterte Signal der N-Methylprotonen bei auffallend tiefem Feld ($\delta = 5.00$ (CD_3CN)) und ist gegenüber dem von 64b um 1.51 ppm tiefelfeldverschoben. Diese Verschiebung ist um etwa 1 ppm größer als die zwischen den Methylprotonensignalen von 85 und 63c. Sie könnte mit der Beteiligung der Grenzstruktur 96B - neben 96A - am Grundzustand erklärt werden. Auch ein diamagnetischer Ringstrom des 14π -Elektronensystems (im Perimeter) könnte dazu beitragen. Das Signal der N-Methylprotonen von 1,2,3-Trimethyl-



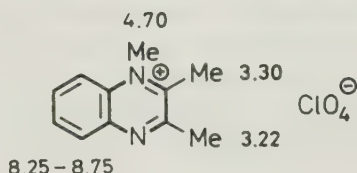
96A



96B

chinoxalinium-perchlorat (98)¹¹⁶ erscheint ebenfalls bei rela-

¹H-NMR (CF₃COOH)
δ [ppm]



98

tiv tiefem Feld ($\delta = 4.70$). Das sehr breite Signal des Fünfringprotons von 96 erscheint gegenüber dem von 85 um 0.90 ppm tieffeldverschoben bei $\delta = 9.05$.

Von 85 und 96 wurden Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur in [D₃]Acetonitril aufgenommen (Abb. 6, 7). Bei -10 °C erhält man von beiden Verbindungen scharfe Signale. Die N-Methyl- und N-Methylenprotonensignale von 85 werden von 0 °C an bis 40 °C breiter und erscheinen bei 50 °C und 60 °C wieder zunehmend schärfer. Das Fünfringprotonensignal erscheint ebenfalls von 0 °C an breiter und ist bei 50 °C nicht mehr zu sehen; es tritt jedoch bei 60 °C wieder als breites Signal auf. Das N-Methylprotonen- und Fünfringprotonensignal von 96 erscheinen von 0 °C an bis 60 °C zunehmend breiter, wobei das 2-H-Signal bei 60 °C verschwunden ist. Das AA'BB'-Signal der Sechsringprotonen von 96 erscheint bis 40 °C scharf, bei 50 °C und 60 °C geringfügig verbreitert.

Für diese Phänomene bieten sich drei Erklärungen an.

Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektren von 85 in Abhängigkeit von der Temperatur in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ (-10 bis +30 °C: 80 MHz, +40 bis +60 °C: 100 MHz)

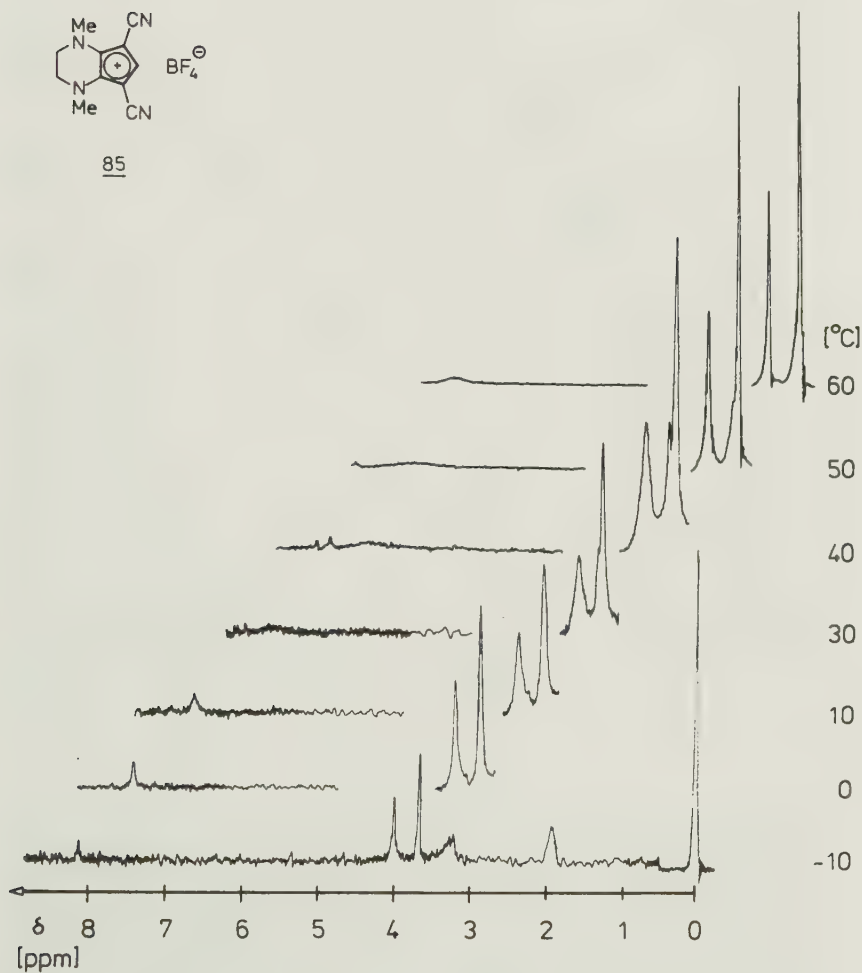
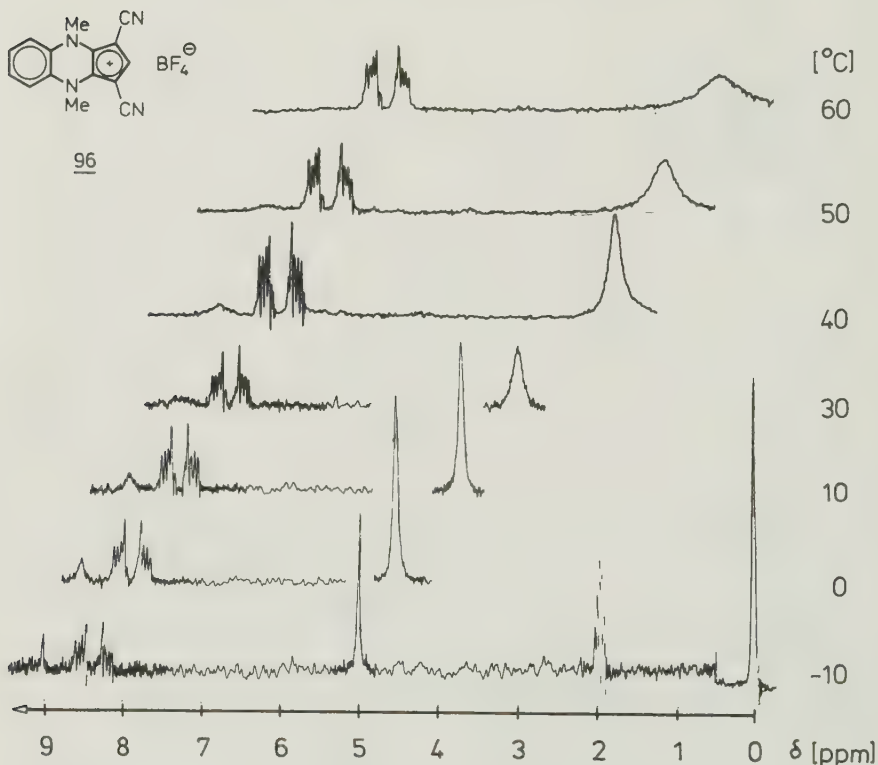


Abbildung 7: ^1H -NMR-Spektren von 96 in Abhängigkeit von der Temperatur in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ (-10 bis +30 °C: 80 MHz, +40 bis +60 °C: 100 MHz)



Erstens: Es existiert ein Gleichgewicht zwischen 85 und einer paramagnetischen Verbindung wie zum Beispiel dem Radikal 84 (s. S. 60). Mit abnehmender Lösungsmittelpolarität und zunehmender Temperatur würde das Gleichgewicht zum Radikal hin verschoben, dessen Konzentration bei höherer Temperatur wegen Folgereaktionen wieder abnehmen könnte. Die Signalverbreiterung

kann schon durch eine sehr geringe Konzentration einer paramagnetischen Substanz hervorgerufen werden^{36b}. Eine höhere Konzentration und Elektronenaustauschprozesse bewirkten ein vollkommenes Verschwinden der Signale. Für 96 gilt Entsprechendes. Die verschiedenen hohen Spindichten (nach HMO¹⁸: $g_{\mu} = c_{\text{LUMO}, \mu}^2$) an den Zentren C-2 ($g_2 = 0.154$), N-4 bzw. N-9 ($g_4 = g_9 = 0.154$) und C-5, C-6, C-7 bzw. C-8 ($g_5 = g_6 = g_7 = g_8 = 0.038$) würden die unterschiedlich starken Signalverbreiterungen erklären. Gegen diese Interpretation der Spektren spricht die Beobachtung, daß die Oxidation des Kaliumcyclopentadienids 75 (s. unter 2.1.4) und die Reduktion des Cyclopentadienyliums Salzes 85 (s. unter 2.2.4) stets zur dimeren Verbindung 86 führten. Es wurde kein Hinweis auf ein persistentes Radikal 84 erhalten.

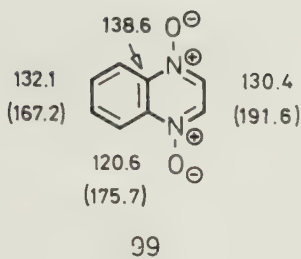
Zweitens: Die Signalverbreiterungen könnten auf Faktoren beruhen, die das Ionenassoziationsgleichgewicht beeinflussen^{38c}. Bedingungen, die solvensgetrennte Ionenpaare begünstigen, sind tiefe Temperaturen, stark solvatisierende Lösungsmittel und kleine Gegenionen. Spektren, die unter diesen Bedingungen aufgenommen werden, sollten scharfe Signale zeigen. Auf der anderen Seite könnten Bedingungen (hohe Temperatur, schwach solvatisierende Lösungsmittel, große Gegenionen), die Kontaktionenpaare begünstigen, zum Phänomen der Signalverbreiterungen führen. Es ist bekannt¹¹⁷, daß Kontaktionenpaare von organischen Anionen mit Alkalimetallionen große Molekülaggregate bilden können, die dann lange Spinrelaxationszeiten verursachen können^{38c}. Kontaktionenpaare von organischen Kationen mit komplexen Anionen wie zum Beispiel Tetrafluoroborationen können prinzipiell nicht ausgeschlossen werden und somit auch nicht die Bildung von Aggregaten. Solche Aggregate sollten elektronenspektroskopisch nachweisbar sein. Deswegen wurden von 96 Elektrenspektren bei verschiedenen Konzentrationen (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} M) aufgenommen. Es wurde kein Aggregationseffekt beobachtet (Lambert-Beer'sches Gesetz erfüllt). Das Spektrum einer gesättigten Lösung (ca. 10^{-1} M), wie sie im NMR-Versuch vorliegt, konnte wegen der zu hohen Extinktion nicht mehr aufgenommen werden.

Drittens: Antiaromatische Systeme zeichnen sich durch eine kleine HOMO-LUMO-Energiedifferenz aus (vgl. Einleitung)³⁸. Ist die Energielücke klein genug, kann ein Elektron thermisch in das LUMO angehoben werden. Nach Spinumkehr läge dann ein tiefliegender, angeregter Triplettzustand vor, der sich mit dem Grundzustand mischen und wegen des paramagnetischen Effekts die beobachteten Signalverbreiterungen verursachen würde (ausführliche Diskussion unter 2.5.4).

¹³C-NMR-Spektren

Im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Spektren, in denen man das Signal von 2-H von 96 bei tieferem Feld als das von 6-H von 85 findet, erscheint das ¹³C-NMR-Signal von C-2 von 96 ($\delta = 164.05$) gegenüber dem von C-6 von 85 ($\delta = 181.64$) deutlich hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 17.6$). Die (C-6, 6-H)- bzw. (C-2, 2-H)-Kopplungskonstanten von 85 ($J = 178.8$ Hz) bzw. 96 ($J = 181.9$ Hz) sind größer als die der Anionen 75 ($J = 170.3$ Hz) und 76 ($J = 172.3$ Hz). Diese Abhängigkeit von der Ladung findet man ebenfalls, wenn auch ausgeprägter, beim Anthryldikation und -dianion^{83e}. Das Signal der Cyankohlenstoffatome von 85 ($\delta = 115.9$) erscheint breit und ist im Vergleich zu dem Signal des Anions 75 ($\delta = 122.89$) und des Signals von 63c ($\delta = 119.04$) hochfeldverschoben. Die gleiche Verschiebung findet man in der Reihe 76 - 64b - 96. Das Signal der quartären C-Atome C-4a und C-7a von 85 ($\delta = 159.65$) erscheint gegenüber dem entsprechenden Signal von 63c ($\delta = 149.96$) um fast 10 ppm tieffeldverschoben; dagegen ändert sich die Lage des Signals von C-5 und C-7 ($\delta = 80.90$ bzw. $\delta = 75.69$) durch die positive Ladung im Molekül nur um 5 ppm. Die Zuordnung der Signale der quartären C-Atome C-4a und C-8a bzw. C-3a und C-9a von 96 bei $\delta = 132.64$ und $\delta = 142.90$ ist unsicher. Die Signale von C-5 und C-8 bzw. C-6 und C-7 von 96 können durch Vergleich mit den δ -Werten und den (C,H)-Kopplungskonstanten des Chinoxalindioxids (99)¹¹⁸ zugeordnet werden.

^{13}C -NMR (CDCl_3)
 δ [ppm] (J [Hz])

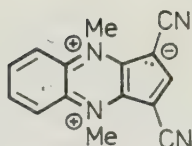


In 85 können die δ -Werte den Ringkohlenstoffatomen aufgrund der berechneten π -Nettoladungen (Tab. 14, 97 $\hat{=}$ 85) zugeordnet werden. In 96 stimmt die Reihenfolge der Kohlenstoffatome nach steigenden δ -Werten nicht mit der Reihenfolge nach zunehmenden positiven π -Nettoladungen überein. Die Stickstoffatome der

Tabelle 14: π -Nettoladungen von 96 und 97 ($\hat{=}$ 85) nach PPP¹⁸

<u>97</u>	<u>96</u>
--	--

Aminogruppen in 97 ($\hat{=}$ 85) und die Ringstickstoffatome in 96 tragen hohe positive π -Nettoladungen. Die π -Nettoladungen der Fünfringkohlenstoffatome von 97 ($\hat{=}$ 85) ergeben summiert eine negative π -Nettoladung ($q_N = -0.067$), die der Fünfringkohlenstoffatome von 96 sogar noch eine größere negative π -Nettoladung ($q_N = -0.274$). Diesen Unterschied könnte man mit einem Anteil der Grenzstruktur 96C am Grundzustand erklären.



96C

2.2.4. Redoxreaktionen von 85 und 96

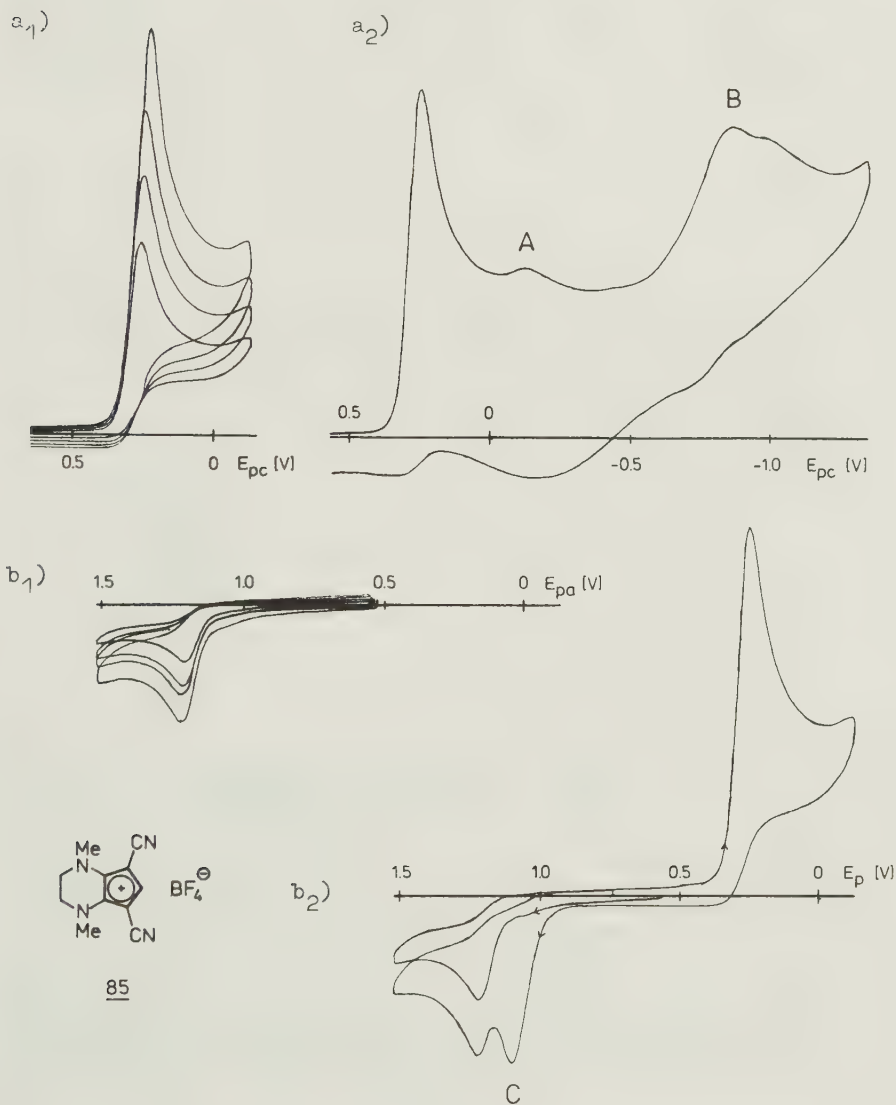
2.2.4.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

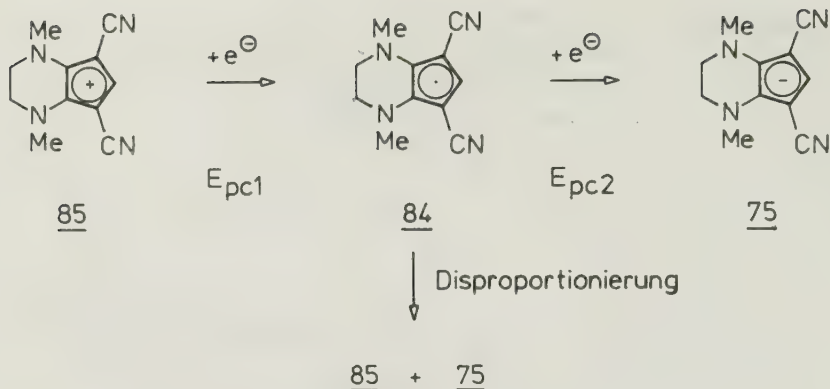
Die cyclovoltammetrischen Messungen¹⁰⁹ wurden in Acetonitril/ 0.1 M Kaliumhexafluorophosphat unter Argon durchgeführt (Arbeitsselektrode: Platin; Bezugsselektrode: Silber/Silberchlorid). Bei der Reduktion von 85 erscheint im Cyclovoltammogramm bei $E_{pc} = +0.29 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$ ein Peak für einen irreversiblen Elektronenübergang (Abb. 8a₁). Zwei weitere Reduktionspeaks A und B (s. Abb. 8a₂) findet man bei negativeren Potentialwerten.

Die Oxidation von 85 führt zu einem Peak bei $E_{pa} = +1.20 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$ (irreversibel). Wird 85 zuerst reduziert und dann oxidiert, erscheint im Cyclovoltammogramm noch ein weiterer Oxidationspeak C (s. Abb. 8b), der von einer bei der Reduktion von 85 entstandenen Verbindung hervorgerufen sein dürfte.

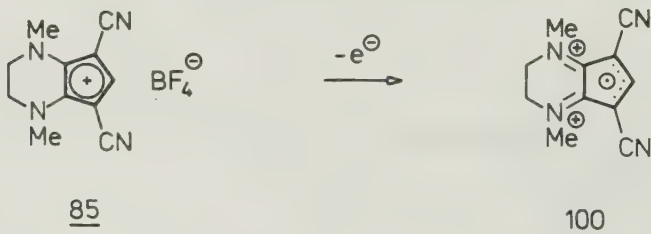
Vergleicht man die Cyclovoltammogramme von Reduktion und Oxidation, so fällt der mehr als doppelt so hohe kathodische Spitzenstrom (bei $E_{pc} = +0.29 \text{ V}$) im Vergleich zum anodischen (bei $E_{pa} = +1.20 \text{ V}$) auf, was mit einem "Zweielektronenübergang" bei der Reduktion erklärt werden könnte^{109b}. Neben der äußerst unwahrscheinlichen, reinen Zweielektronenübertragung, die in einem Elementarschritt abläuft, ist die stufenweise Elektronenübertragung auf 85 über 84 zu 75 in Betracht zu ziehen. Da im Cyclovoltammogramm nur eine Welle auftritt, muß die Potentialdifferenz $\Delta E_{pc} = E_{pc2}(84/75) - E_{pc1}(85/84) < 0.10 \text{ V}$ sein^{109b}. Auch kommt nach der Reduktion von 85 zu 84 eine Disproportio-

Abbildung 8: Cyclovoltammogramme von 85 in Acetonitril vs. Ag/AgCl/3 M NaCl; 0.01 M 85, 0.1 M KPF₆; $v = 100, 200, 300, 400$ mV/s
a) Reduktion; b) Oxidation





nierung von 84 in 85 und 75 in Frage. Die Reduktionspeaks A und B dürften von Folgeprodukten bei der Reduktion stammen. Der Oxidationspeak von 85 ($E_{\text{pa}} = +1.20 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$) dürfte der Bildung des Radikalkations 100 zuzuschreiben sein.



Das Cyclovoltammogramm von 96 (Abb. 9) zeigt einen Reduktionspeak bei $E_{\text{pc}} = +0.23 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$. Wie im Falle von 85 handelt es sich um einen irreversiblen Elektronenübergang. Der Oxidationspeak von 96 erscheint bei $E_{\text{pa}} = +0.85 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$. (Man erhält die gleichen Peaks, wenn die Cyclovoltammogramme von Reduktion und Oxidation voneinander getrennt aufgenommen werden.) Der anodische Spitzenstrom dieses ebenfalls irreversiblen Elektronenübergangs ist gegenüber dem kathodischen des Reduktionspeaks höchstens halb so hoch. Das bedeutet, daß 96 bei der Reduktion zwei Elektronen aufnimmt, wobei 76 entstünde. Hingegen gibt

96 bei der Oxidation nur ein Elektron ab, wodurch das Radikal-kation 101 gebildet würde.

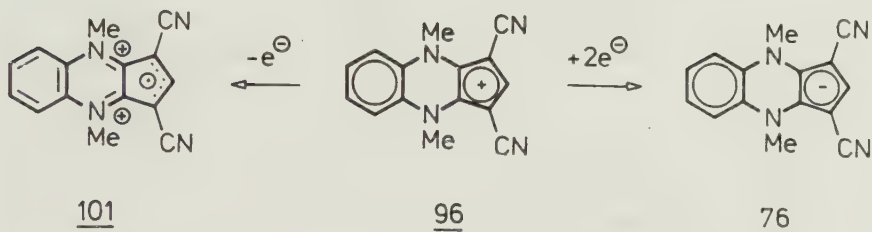
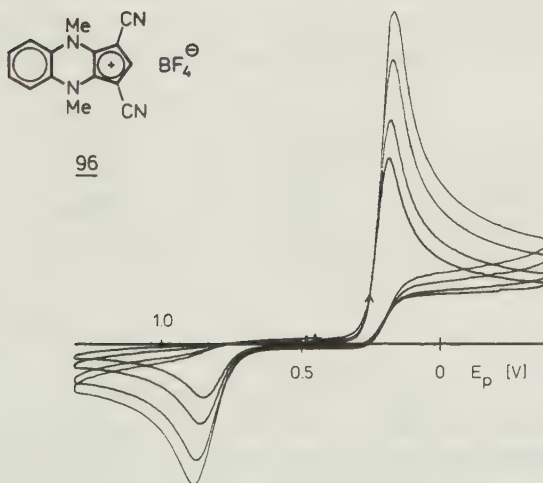


Abbildung 9: Cyclovoltammogramm von 96 in Acetonitril vs. Ag/AgCl/3 M NaCl; 0.01 M 96, 0.1 M KPF₆; $v = 100, 150, 250, 350 \text{ mV/s}$



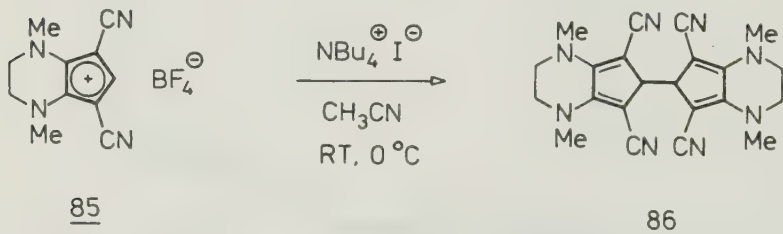
Der Vergleich der kathodischen Reduktionspotentiale von 85 ($E_{pc} = +0.29 \text{ V}$) und 96 ($E_{pc} = +0.23 \text{ V}$) zeigt, daß die Anel-

lierung des Benzolrings in 96 die Reduzierbarkeit von 96 gegenüber 85 um $\Delta E_{pc} = E_{pc}(\underline{96}) - E_{pc}(\underline{85}) = -0.06 \text{ V} \pm 0.04 \text{ V}$ erschwert. Anders verhält es sich dagegen bei der Oxidation von 85 und 96. Die Anellierung des Benzolrings in 96 erleichtert die Oxidierbarkeit von 96 ($E_{pa} = +0.85 \text{ V}$) gegenüber 85 ($E_{pa} = +1.20 \text{ V}$).

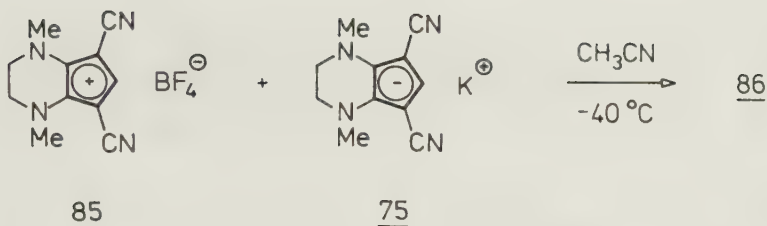
Die Redoxpotentiale des Triphenylmethylium-perchlorats liegen bei $E_1^0 = +0.27 \text{ V}$ und $E_2^0 = -1.2 \text{ V}$ (bezogen auf eine gesättigte wäßrige Kalomelelektrode (25°C) in Acetonitril/0.1 M Tetra-n-butyl-ammonium-perchlorat)¹¹⁹. Unter den gleichen Bedingungen wird für Tropyliumperchlorat ein Reduktionspotential von $E_{pc} = -0.17 \text{ V}$ ¹¹⁹ bzw. $E_{pc} = -0.16 \text{ V}$ ¹²⁰ (0.1 M Tetraethylammonium-perchlorat) gemessen.

2.2.4.2. Reduktion von 85 mit Iodid

85 reagiert mit Tetra-n-butyl-ammoniumiodid in Acetonitril zu 86, das auch durch Oxidation von 75 mit Iod erhalten wird



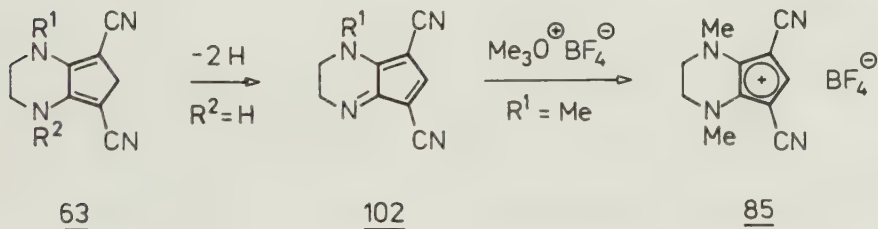
(s. unter 2.1.4.2). Aufgrund der cyclovoltammetrischen Untersuchungen muß angenommen werden, daß die Reduktion von 85 über 84 zu 75 verläuft. 75 könnte dann mit der Ausgangsverbindung 85 zu 86 reagieren, was auch tatsächlich im unabhängigen Versuch nachgewiesen wurde.



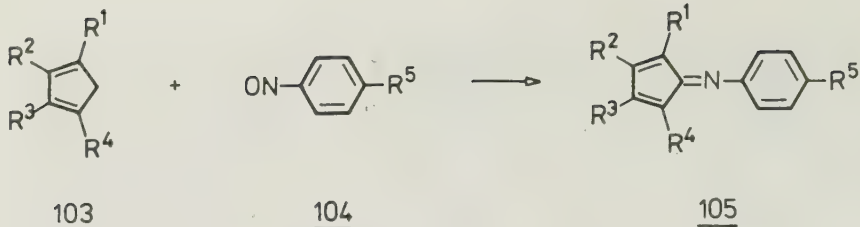
2.3. Dehydrierung von donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadienen

2.3.1. Allgemeines

Ein weiterer Zugang zum Cyclopentadienylkationsalz 85 könnte darin bestehen, ausgehend vom Cyclopentadien 63 durch Dehydrierung das Cyclopentadienimin 102 herzustellen und dieses dann am Imin-Stickstoff zu methylieren.



Cyclopentadienimine 105 werden durch Umsetzung von Cyclopentadienen 103 mit Nitrosobenzolen 104 hergestellt¹²¹. Man gelangt auch von den Yliden 106 über die Aniloxide 107 zu 105^{191,122}.



($R^5 = H, NMe_2$)

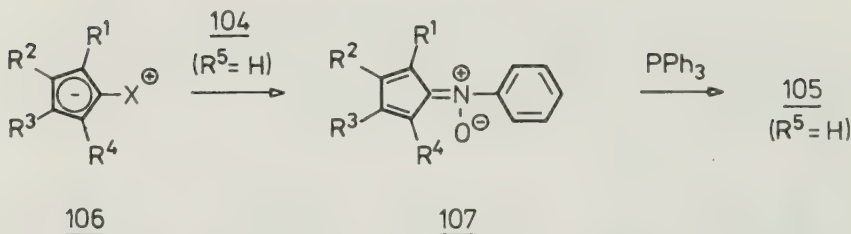
103a: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = Ph$

103b: $R^1 = R^2 = R^3 = Ph, R^4 = H$

103c: $R^1 = R^2 = R^4 = Ph, R^3 = H$

103d: $R^1 = R^2 = R^3 = Ph,$

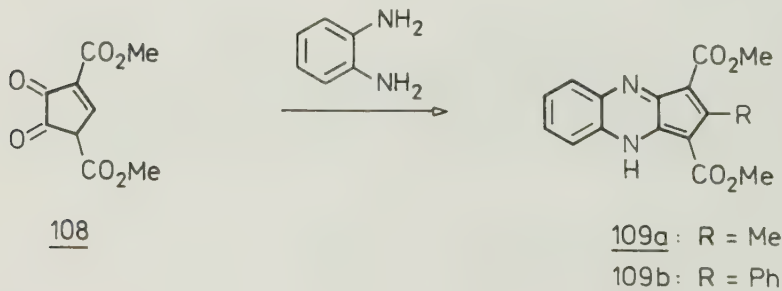
$R^4 = p\text{-Methoxyphenyl}$



106a: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = Ph; X = N_2, AsPh_3, SbPh_3, SPh_2, SMePh$

106a: $R^1 = R^2 = R^3 = Ph, R^4 = H; X = N_2, AsPh_3$

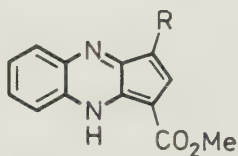
Donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienimine 109a,b



109a: $R = Me$

109b: $R = Ph$

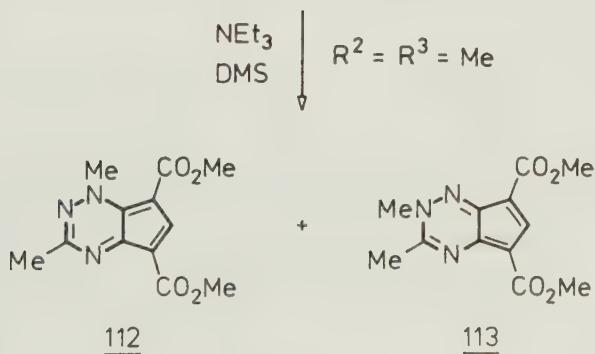
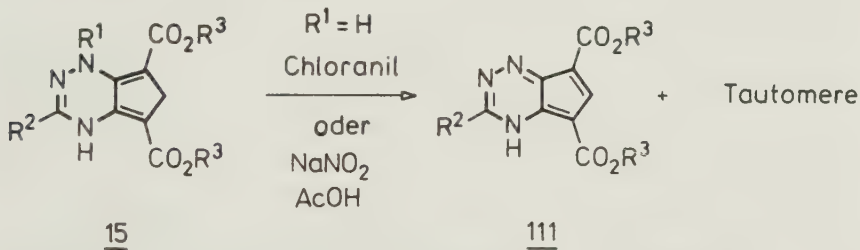
(rote Kristalle) werden durch Umsetzung von 4,5-Dioxo-1-cyclopenten-1,3-dicarbonsäureester 108 mit o-Phenylendiamin erhalten¹²³. Auf die gleiche Weise werden die violetten Cyclopentadienimine 110 synthetisiert¹²⁴. Auf oxidativem Wege ent-



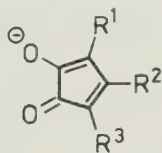
110

(R = Me, Et, iPr)

stehen aus den Cyclopenta[2,3-e]1,2,4-triazinen 15, die durch Umsetzung von Amidrazonen mit 10 erhalten werden, die orange-farbenen Verbindungen 111^{20e,f}. Bei der Alkylierung von 111 mit Dimethylsulfat bilden sich 112 und 113.



Die mit dem Stammsystem von 102 isoelektronischen Anionen 114 sind - außer 114e - nur in Lösung (blau) erzeugt worden¹²⁵.



114

114a: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Ph}$

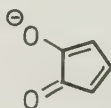
114b: $R^1 = R^3 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{OH}$

114c: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{COCH}_3$

114d: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{CO}_2\text{Et}$

114e: $R^1 = R^3 = \text{CO}_2\text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$

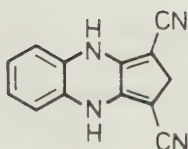
Das für das violette Kaliumsalz von 114e¹²³ angegebene längstwellige Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 296 \text{ nm (MeOH)}$) erklärt nicht die angegebene blaue Lösungsfarbe des Salzes. QCFF/Pi-Rechnungen sagen für den Chromophor 115 ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 872 nm voraus⁷.



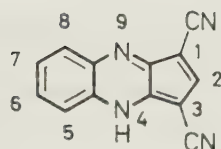
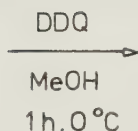
115

2.3.2. Synthese von 4H-Cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-1,3-dicarbonitrilen (116, 117, 118)

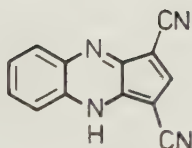
Entsprechend der Dehydrierung von 15 zu 111 bzw. 112 gelingt die Dehydrierung von 64a mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon (DDQ) in Methanol zum 4H-Cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-1,3-dicarbonitril (116). Man erhält ein analysenreines violettes Pulver in 94% Ausbeute. 116 läßt sich mit Natriumcarbonat in Wasser zum Natriumsalz von 116 und dann mit Kaliumchlorid quantitativ zum schwerlöslichen Kaliumsalz 117 umsetzen, das beim Abkühlen einer heißen, wäßrigen Lösung in orangegelben Nadel-



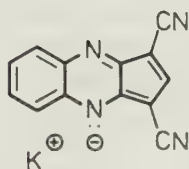
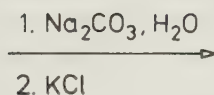
64a



116



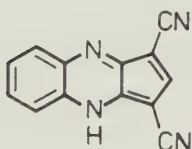
116



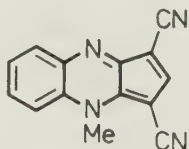
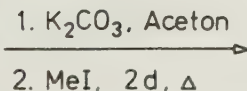
117

chen auskristallisiert. 117 ist an der Luft stabil und schmilzt bzw. zersetzt sich bis 360 °C nicht. Die orangene Lösung fluor-esziert gelb.

Die Methylierung von 117 mit Methyljodid, Dimethylsulfat oder Trimethyloxonium-tetrafluoroborat^{126a} führt zu 118, das auch



116



118

direkt aus 116 mit Methyljodid oder Dimethylsulfat und Kalium-carbonat in 44% Ausbeute erhalten wird. 118 bildet violette, verfilzte Nadelchen, die sich nur gut in Ameisensäure und Tri-fluoroessigsäure mit violetter Farbe lösen.

2.3.3. Spektroskopische Daten von 116-118

Die spektroskopischen Daten von 116-118 sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tabelle 15: Spektroskopische Daten von 116-118

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2CN) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>116</u>	3270 w (N-H) 3164 w 2210 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1635 s 1614 m 1510 w 1472 s	523 (3.33) 366 (4.28) 357 (4.18) 349 (4.16) 272 (4.79) 221 (4.27)
<u>117</u>	2201 m ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2181 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1646 w 1560 w 1482 m 1468 m	469 (3.41) 364 s (3.54) 353 (4.06) 344 (3.99) 337 (3.86) 330 s (3.64) 279 (4.91) 230 (4.13)
<u>118</u>	2213 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2207 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1612 w 1585 s 1497 m 1472 s	(CF_3COOH) 732 s (2.30) 627 s (2.85) 527 (3.39) 539 (3.15) 368 (4.33) 399 (3.95) 360 s (4.22) 375 (4.18) 351 (4.22) 367 s (4.09) 274 (4.81) 358 s (4.01) 224 (4.40) 273 (4.77)

Fortsetzung der Tabelle 15:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]
<u>116</u>	($[\text{D}_6]$DMSO) 7.81 (AA'BB'-Signal, A-Teil; 2H, Benzolring-H) 8.14 (AA'BB'-Signal, B-Teil; 2H, Benzolring-H) 8.70 (s; 1H, 2-H) 12.88 (breit; 1H, NH) (D_2SO_4) 7.88 (AA'BB'-Signal, A-Teil; 2H, Benzolring-H) 8.13 (AA'BB'-Signal, B-Teil; 2H, Benzolring-H) 8.93 (s; 1H, 2-H)	($[\text{D}_6]$DMSO) 77.87 (s; C-1, C-3) 116.04 (s; C=N) 124.46 (d; C-5, C-8)^a 128.79 (d; C-6, C-7)^a 132.39 (s; C-4a, C-8a)^a 140.81 (s; C-3a, C-9a)^a 149.72 (d; C-2)
<u>117</u>	($[\text{D}_6]$DMSO) 7.54 (AA'BB'-Signal, A-Teil; 2H, Benzolring-H) 7.99 (AA'BB'-Signal, B-Teil; 2H, Benzolring-H) 8.26 (s; 1H, 2-H) (CD_3CN) 7.51 (AA'BB'-Signal, A-Teil; 2H, Benzolring-H) 8.01 (AA'BB'-Signal, B-Teil; 2H, Benzolring-H) 8.18 (s; 1H, 2-H)	($[\text{D}_6]$DMSO) 76.03 (s; C-1, C-3) 119.28 (s; C=N) 125.64 (d, $\underline{J}=161.1$ Hz; C-5, C-8) 128.30 (d, $\underline{J}=170.0$ Hz; C-6, C-7) 138.78 (s; C-4a, C-8a) 144.12 (d, $\underline{J}=169.7$ Hz; C-2) 145.27 (s; C-3a, C-9a)

Fortsetzung der Tabelle 15:

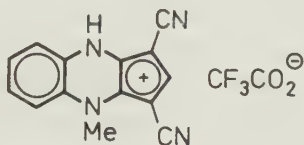
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]
<u>118</u>	$([\text{D}_6]\text{DMSO})$ 4.66 (s; 3H, NCH_3) 8.03 (mc; 4H, Benzolring-H) 8.71 (s; 1H, 2-H) (CF_3COOD) 5.00 (s; 3H, NCH_3) 8.26 (mc; 4H, Benzolring-H) 8.75 (s; 1H, 2-H) (D_2SO_4) 4.55 (s; 3H, NCH_3) 7.98 (mc; 4H, Benzolring-H) 8.73 (s; 1H, 2-H)	(CF_3COOD) 40.10 (q, $\underline{J}=145.3$ Hz; NCH_3) 77.78 (s; C-3) 84.60 (s; C-1) 114.34 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$) ^b 116.34 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$) ^b 117.85 (d, $\underline{J}=167.2$ Hz; C-5) 128.43 (d, $\underline{J}=172.1$ Hz) ^b 131.76 (s) ^b 132.79 (d, $\underline{J}=168.8$ Hz) ^b 135.94 (s) ^b 136.24 (d, $\underline{J}=167.2$ Hz) ^b 138.06 (s) ^b 148.08 (s; C-9a) 157.68 (d, $\underline{J}=178.8$ Hz; C-2)
a) Zuordnung unsicher b) Zuordnung nicht möglich		

IR-Spektren

Die NH-Bande bei 3270 cm^{-1} im Spektrum von 116 beweist das Vorliegen des NH-Tautomeren. Es erscheint nur eine starke Cyanbande bei 2210 cm^{-1} , obwohl man zwei Banden erwarten würde. Im Spektrum von 118 erscheinen dagegen zwei Cyanbanden bei 2207 cm^{-1} und 2213 cm^{-1} . Trotz der Symmetrie in 117 erscheinen im Spektrum zwei Cyanbanden bei 2201 cm^{-1} und 2181 cm^{-1} , was im Einklang mit den Spektren von 74, 75, 78, 85 und 96 steht.

UV/VIS-Spektren

116 ($\lambda_{\max} = 523 \text{ nm}$) und 118 ($\lambda_{\max} = 527 \text{ nm}$) haben ein sehr ähnliches Elektronenspektrum. Das Spektrum von 118 in Trifluoressigsäure ($\lambda_{\max} = 539 \text{ nm}$) zeigt eine höhere Endabsorption als das in Acetonitril, was durch die protonierte Verbindung 119



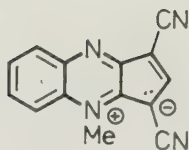
119

hervorgerufen sein könnte. Das nach PPP¹⁸ berechnete längstwellige Absorptionsmaximum von 118 liegt bei $\lambda_{\max} (\lg F) = 553 \text{ nm}$ (2.98). Gegenüber 109a ($\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$ (MeOH)) und 109b ($\lambda_{\max} = 507 \text{ nm}$ (MeOH)) absorbiert 116 längerwellig. Von 110 sind keine UV/VIS-Daten bekannt. Die längstwellige Bande im Spektrum von 117 ($\lambda_{\max} = 469 \text{ nm}$) fällt durch einen langen Ausläufer bis 650 nm auf. Das nach PPP¹⁸ berechnete längstwellige Absorptionsmaximum von 117 ($\lambda_{\max} (\lg F) = 455 \text{ nm}$ (3.30)) stimmt recht gut mit dem gemessenen überein. Gegenüber dem isoelektronischen (14π -Perimeter) Kation 96 absorbieren 116, 117 und 118 bei kleineren Wellenlängen.

¹H-NMR-Spektren

Im Unterschied zum Multiplettsignal der vier Benzolringprotonen im Spektrum von 118 erkennt man im Spektrum von 116 ein typisches AA'BB'-Spinkopplungsmuster der gleichen Protonen. Daraus folgt, daß in Dimethylsulfoxid das NH-Proton zwischen den Stickstoffatomen schnell den Platz wechselt. Das NH-Proton erscheint als breites Signal ($\delta = 12.88$).

Das Signal der N-Methylprotonen von 118 ($\delta = 4.66$) erscheint wie bei 96 bei sehr tiefem Feld, weswegen die Grenzstruktur 118A verstärkt in Betracht zu ziehen ist.



118A

Die Protonensignale von 117 sind gegenüber denen von 116 und 118 wegen der höheren negativen Ladungsdichte hochfeldverschoben.

Das 2-H-Protonensignal von 118 erscheint bei $\delta = 8.75$, das von 110 (R = Et) zum Vergleich bei $\delta = 8.86$ in Trifluoressigsäure.

¹³C-NMR-Spektren

Im ¹³C-NMR-Spektrum von 116 in [D₆]Dimethylsulfoxid erscheinen wegen des schnellen Austausches des NH-Protons nur sieben Signale. Die Zuordnung der Dublettsignale und der Signale der quartären Kohlenstoffatome ist unsicher, aber aufgrund des Spektrums von 96 wahrscheinlich so wie in Tabelle 15 angegeben. Das Spektrum von 118 konnte wegen dessen Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur in Trifluoressigsäure erhalten werden. Auch hier ist, wie die UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, mit einem gewissen Anteil an protonierter Verbindung 119 zu rechnen, was sich infolge des schnellen intermolekularen NH-Protonenaustausches in einem Mittelwertspektrum äußern sollte. Diese Vermutung wird durch die tiefe Lage des C-2-Signals von 118 ($\delta = 157.68$) gegenüber dem Signal von 116 ($\delta = 149.72$) nahegelegt, denn für das C-2-Atom von 119 würde man eine chemische Verschiebung ähnlich der des C-2-Atoms von 96 ($\delta = 164.05$) erwarten. Das Dublettsignal von 118 ($\delta = 117.85$) kann wegen seiner relativ hohen chemischen Verschiebung dem C-5 zugeordnet werden. Das Singulettsignal von 118 ($\delta = 148.08$) ist wegen seiner tiefen Lage und der im spin-spin-gekoppelten Spektrum auftretenden Feinstruktur (Dublett; Spinkopplung mit 2-H) dem C-9a zuzurechnen. Die beiden

Signale der quartären C-Atome von 117 können an Hand der auf ^{13}C -H-Spin-Fernkopplungen beruhenden Aufspaltung zugeordnet werden. Und zwar ist das Signal bei $\delta = 138.78$ im spin-spin-gekoppelten Spektrum zu einem Doppeldublett (Spinkopplungen von C-4a bzw. C-8a mit 5-H und 6-H bzw. 8-H und 7-H), das bei $\delta = 145.27$ zu einem Dublett (Spinkopplung von C-3a und C-9a mit 2-H) aufgespalten. Von den beiden Dublettsignalen der Benzolringkohlenstoffatome wurde das Signal mit der kleineren ^{13}C -H-Kopplungskonstante ($\delta = 125.64$; d, $J = 161.1$ Hz) den Atomen C-5 und C-8 zugeordnet.

Für die Korrelation zwischen berechneten π -Nettoladungen (Tab. 16) und ^{13}C -NMR-Daten gilt auch hier das unter 2.1.3 Gesagte.

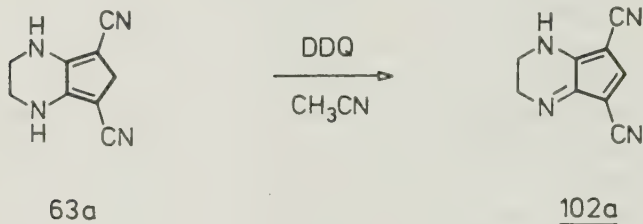
Tabelle 16: π -Nettoladungen von 117 und 118 nach PPP¹⁸

<u>117</u>	<u>118</u>
--	--

2.3.4. Versuche zur Herstellung von 1H-Cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitrilen

In Analogie zur Dehydrierung von 64a zu 116 (s. unter 2.3.2)

wurde das 1,2,3,4-Tetrahydro-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitril (63a) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon (DDQ) in Acetonitril und Methanol sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -20°C umgesetzt. Aus der grünlichen, nach einigen

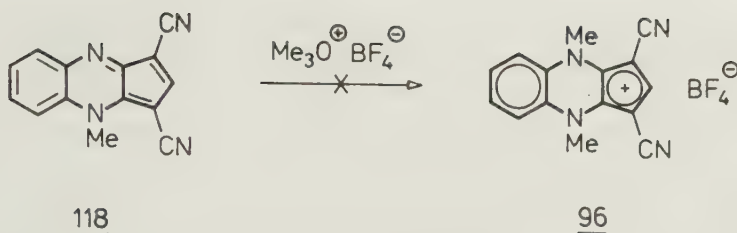


Minuten braunvioletten Acetonitrillösung wurde ein dunkler Feststoff isoliert, der nicht identifiziert werden konnte. Es dürfte sich im wesentlichen um Zersetzungsprodukte gehandelt haben. Das Auftreten einer farbigen Lösung während der Reaktion kann als Hinweis auf die Bildung von 102a als instabiles Zwischenprodukt gewertet werden. In Methanol wurden keine farbigen Zwischenprodukte beobachtet. Es wurde ein gelblicher Festkörper unbekannter Zusammensetzung isoliert. Möglicherweise reagierte 102a mit Methanol. Dehydrierungsversuche mit Chloranil in Methylenchlorid, Benzol oder Toluol bei Raumtemperatur und in der Siedehitze waren ebenfalls erfolglos. Auch die analogen Umsetzungen mit 63b blieben ohne Erfolg.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der schon unter 2.3.1 erwähnten Instabilität der Alkalimetallsalzlösungen der mit 102a vergleichbaren Anionen 114.

2.3.5. Versuche zur Herstellung von 96 aus 118

Die Methylierung von 96 mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat^{126a} wurde in verschiedenen Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Dichlorethan, Nitromethan) bei Raumtemperatur und in der Siedehitze und ohne Lösungsmittel in der Schmelze versucht.

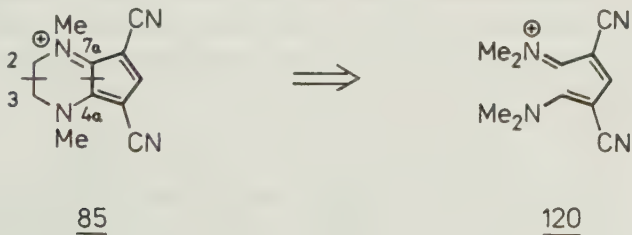


In Methylenchlorid und Dichlorethan und in der Schmelze fand keine Reaktion statt, in Nitromethan färbte sich die violette Lösung braun (Zersetzung). Auch Alkylierungsversuche mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat^{126b} verliefen erfolglos.

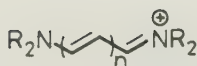
2.4. Das Pentamethincyanin 120 - ein offenkettiges Vergleichs- system für 85

2.4.1. Allgemeines

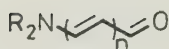
Zur Bestimmung der Resonanzenergie (siehe Einleitung) eines cyclisch konjugierten π -Elektronensystems kann ein offenkettiges Vergleichssystem herangezogen werden. Ein geeignetes Vergleichssystem für das Cyclopentadienyl-Kation 85 erhält man formal durch Aufbrechen der σ -Bindungen zwischen C-2 und C-3 und zwischen C-4a und C-7a; durch Bildung von insgesamt vier C-H-Bindungen gelangt man zum Pentamethincyanin 120.



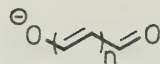
Die Cyanine 121 gehören wie die Merocyanine 122 und die



121



122



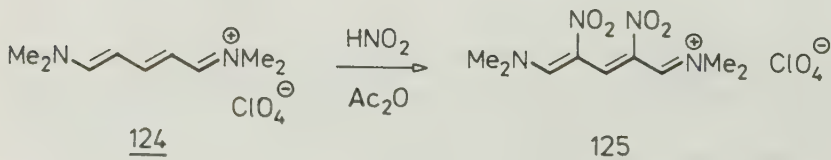
123

Oxonole 123 zur Klasse der Streptopolymethine^{8c}. Polymethine tragen am einen Ende der Kette einen Elektronendonator und am anderen Ende einen Elektronenakzeptor und können als push-pull-Systeme mit einer geraden Anzahl von π -Elektronen und einer ungeraden Anzahl von π -Zentren aufgefaßt werden⁶.

Im Gegensatz zu den Polyenen tritt bei den Polymethinen ein Bindungsausgleich auf, der am stärksten ausgeprägt bei den Cyaninen 121 ist. Die Absorptionswellenlänge der Cyanine 121 nimmt nahezu linear mit der Zahl der C-C-Doppelbindungen n zu. Für symmetrische Polymethine beträgt der Vinylensprung ungefähr 100 nm (s. Kuhn'sches Elektronengasmodell¹²⁷). Dagegen nimmt die Rotverschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande polyenartiger Verbindungen bei vinyloger Kettenverlängerung mit steigender Kettenlänge ab. Ein weiterer Unterschied zu den Polyenen ist die außerordentlich starke Alternanz der π -Elektronendichten in den Polymethinen.

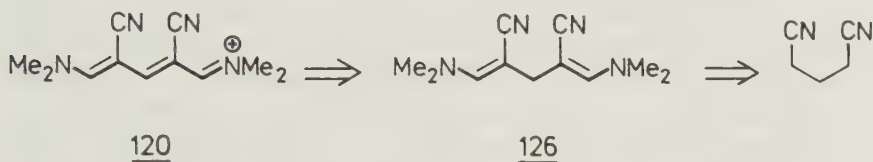
Mit Hilfe der Cyaninfarbstoffe kann der gesamte sichtbare Spektralbereich bis in den IR-Bereich überstrichen werden, weshalb diese Farbstoffe als Sensibilisatoren in der Schwarzweiß- und Farbfotografie verwendet werden⁶.

Von den Pentamethincyaninsalzen mit zwei Akzeptorresten in den Positionen 2 und 4 ist nur das gelbe Cyaninsalz 125¹²⁸ bekannt. Es entsteht bei der Nitrierung des Pentamethincyaninsalzes 124.



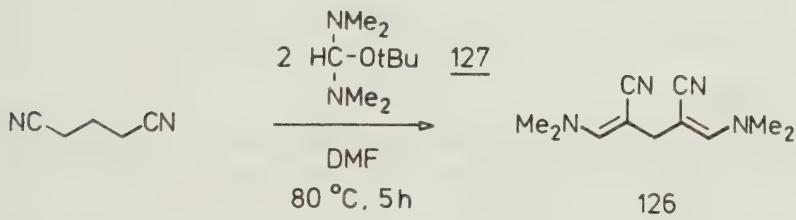
2.4.2. Synthese des Pentamethincyaninsalzes 120

Die Syntheseplanung des Pentamethincyaninsalzes 120 orientierte sich an der Herstellung der cyclischen Verbindung 63c. Danach sollte 120 aus 126 durch Hydridabspaltung zugänglich



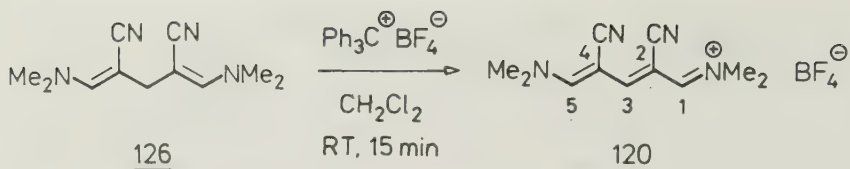
sein. Die Synthese von 126 könnte in einer Kondensationsreaktion von Glutaronitril mit Dimethylformamidacetal oder dem reaktiveren t-Butyloxy-bis(dimethylamino)methan gelingen.

Die Kondensation von Glutaronitril wurde mit t-Butyloxy-bis(dimethylamino)methan (127) in Dimethylformamid bei 80 °C



durchgeführt. 126 entsteht so in einer Ausbeute von 55%. Es kristallisiert in großen, farblosen Spießen (Schmp. 183-184 °C). Nach Abschluß dieser Untersuchungen wurde die Synthese von 126 von einer anderen Arbeitsgruppe¹²⁹ veröffentlicht. Die Autoren setzten Glutaronitril in einem 50prozentigem Überschuß von 127 bei 120-130 °C (72 h) um. Das von ihnen in 65% Ausbeute synthetisierte Produkt 126 (Schmp. 181-182 °C)¹²⁹ schmilzt 2 °C tiefer als das in dieser Arbeit hergestellte.

Die Hydridabspaltung aus 126 zu 120 erfolgt mit Triphenylmethylum-tetrafluoroborat in Methylenchlorid innerhalb weniger



Minuten bei Raumtemperatur. 120 entsteht in praktisch quantitativer Rohausbeute und nach Umkristallisieren in 79% Reinausbeute. Die blaßgelben Kristalle von 120 sind an der Luft stabil.

Die Umwandlung von 126 in 120 stellt unseres Wissens das erste Beispiel für die Anwendung der Oxidationsmethode mit Triphenylmethylium-tetrafluoroborat zur Herstellung einfacher Polymethincyanine dar. In der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe¹³⁰ ist die Oxidationsmethode dagegen schon lange bekannt.

2.4.3. Spektroskopische Daten von 126 und 120

Die spektroskopischen Daten von 126 und 120 sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

IR-Spektren

Im IR-Spektrum von 126 erscheint die Cyanbande ($\nu = 2171 \text{ cm}^{-1}$) bei etwas kleinerer Wellenzahl als die in dem des Cyclopentadiens 63c ($\nu = 2180 \text{ cm}^{-1}$).

Im Spektrum von 120 erkennt man im Gegensatz zu dem des Cyclopentadienylumsalzes 85 nur eine einzige Cyanbande bei 2218 cm^{-1} .

UV/VIS-Spektren

Im UV/VIS-Spektrum von 126 erscheint die längstwellige Bande ($\lambda_{\text{max}} = 289 \text{ nm}$ (CH_2Cl_2); $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 288 \text{ nm}$ (4.52) (CH_3CN)) kürzerwellig als die von 63c ($\lambda_{\text{max}} = 310, 340 \text{ S}, 357 \text{ nm S}$ (CHCl_3)).

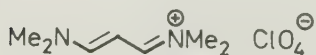
Das längstwellige Absorptionsmaximum von 120 ($\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 389 \text{ nm}$ (4.95) (CH_2Cl_2)) ist um 100 nm rotverschoben gegenüber dem von 126. Das nach PFP¹⁸ berechnete Absorptionsmaximum von 120 ($\lambda_{\text{max}} (\lg F) = 424 \text{ nm}$ (4.12)) zeigt eine befriedigende

Tabelle 17: Spektroskopische Daten von 126 und 120

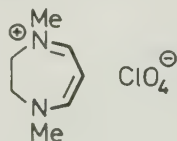
Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>126</u>	2171 s (C $\equiv$ N) 1628 s (C=C)	(CH ₃ CN) (CH ₂ Cl ₂) 287 289 (4.54) 237 s 241 s (3.85)
<u>120</u>	2218 m (C $\equiv$ N) 1650 s 1539 s 1084 s 1055 s 1037 s $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} (\text{BF}_4)$	(CH ₃ CN) (CF ₃ COOH) 389 (4.95) 383 (5.03) 267 (4.11) 264 (3.91)
	¹ H-NMR δ [ppm]	¹³ C-NMR δ [ppm]
<u>126</u>	(CDCl ₃) 2.70 (s; 2H, CH ₂) 3.03 (s; 12H, NCH ₃) 6.25 (s; 2H, =CH)	(CDCl ₃) 38.07 (t; CH ₂) 41.80 (q; NCH ₃) 71.85 (s; C-CN) 122.06 (s; C $\equiv$ N) 149.63 (d; =CH-NMe ₂)
<u>120</u>	(CD ₃ CN) 3.40 (s; 6H, NCH ₃) 3.55 (s; 6H, NCH ₃) 7.53 (s; 1H, =CH) 7.73 (s; 2H, NCH) ([D ₆]DMSO) 3.44 (s; 6H, NCH ₃) 3.55 (s; 6H, NCH ₃) 7.66 (s; 1H, =CH) 8.08 (s; 2H, NCH)	([D ₆]DMSO) 40.01 (q; NCH ₃) 49.49 (q; NCH ₃) 83.39 (s; C-CN) 113.52 (s; C $\equiv$ N) 165.23 (d; NCH) 165.23 (d; =CH)

Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Die längstwellige Bande von 120 ist zu der des unsubstituierten Pentamethincyaninsalzes 124 ($\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 412 nm (5.08) (EtOH))¹³¹ hypsochrom verschoben, was für Pentamethincyanine mit Akzeptorresten an den Positionen 2 und 4 zu erwarten ist^{8c} (vgl. Kuhn¹²⁷). Aus dem ähnlich hohen Wert des Extinktionskoeffizienten von 120 kann man schließen, daß 120 in der gleichen Konfiguration wie 124 vorliegt. Der im Vergleich zu 124 etwas kleinere $\lg \epsilon$ -Wert bei 120 deutet auf einen weniger ausgeprägten Bindungsausgleich in 120 hin. 125 ($\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 421 (4.20), 349 nm (3.90) (CH_2Cl_2))¹²⁸ absorbiert längerwellig als 120.

Die längstwellige Absorptionsbande von 120 liegt an der Grenze zwischen dem ultravioletten und dem sichtbaren Spektralbereich, die der entsprechenden cyclischen Verbindung 85 an der Grenze zwischen dem sichtbaren und dem infraroten Spektralbereich. Diese enorme Rotverschiebung um 421 nm beim Übergang von der offenkettigen Verbindung 120 zu der cyclischen 85 ist mit einer starken Abnahme des Extinktionskoeffizienten von $\lg \epsilon = 4.95$ auf $\lg \epsilon = 2.52$ verbunden. Allein aufgrund der cis-Konfiguration in 85 ist ein solcher bathochromer Effekt nicht zu erwarten. Das Trimethincyanin 128¹³² ($\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 352 nm (4.23))⁶ absorbiert nur um 38 nm längerwellig als das Trimethincyanin 127 ($\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 314 nm (4.72))¹³³. Die längstwellige Bande



127



128

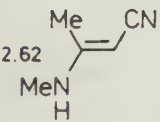
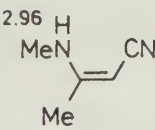
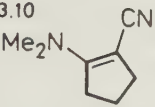
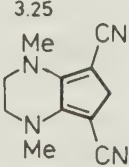
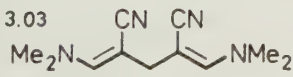
von 120 hat die für Cyanine 121 typische schmale Form, die von 85 ist dagegen sehr breit. Die längstwelligen Banden von 120 und 85 zeigen das gleiche solvatochrome Verhalten. In sehr polaren Lösungsmitteln wie Trifluoressigsäure beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung (negative Solvatochromie) von

6 nm bei 120 und 30 nm bei 85. Vergleicht man die Wellenzahldifferenzen miteinander, so stellt man für beide Verbindungen praktisch gleiche Werte fest ($\Delta\nu(120) = 403 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\nu(85) = 475 \text{ cm}^{-1}$). Daraus folgt eine stärkere Stabilisierung des Grundzustands gegenüber dem angeregten Zustand beim Übergang von wenig polaren zu stark polaren Lösungsmitteln.

¹H-NMR-Spektren

Im ¹H-NMR-Spektrum von 126 erscheint das Signal der Dimethylaminoprotone bei $\delta = 3.03$ (CDCl₃). Vergleicht man diesen Wert mit den δ -Werten der N-Methylprotonen von 60c (E- bzw. Z-Isomer)⁸⁴, 61b^{76b} und 63c, dann scheint das Isomere von 126 gebildet worden zu sein, in dem die Cyan- und die Dimethylaminoeste zueinander in Z-Anordnung stehen (s. Tab. 18). Die chemische Verschiebung des olefinischen Protons (s. Tab. 18) stützt diese Aussage. Die Inkrementberechnung^{79d} von 2-Alkyl-3-dialkyl-

Tabelle 18: ¹H-NMR-Daten (δ [ppm] (CDCl₃)) von N-Methylgruppen einiger β -Enaminonitrile

 2.62 <u>60c (E)</u>	 2.96 <u>60c (Z)</u>	 3.10 <u>61b</u>	 3.25 <u>63c</u>
 3.03 <u>126 (Z)</u>			

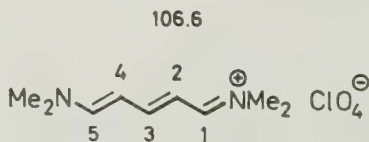
amino-acrylnitril liefert für das olefinische Proton des Z-Isomeren einen δ -Wert von 6.29 (E-Isomer: $\delta = 6.46$), der mit dem experimentellen Wert von 126 gut übereinstimmt.

Im Spektrum von 120 erscheinen zwei Singulets der Dimethylaminopronen ($\delta = 3.40$ und $\delta = 3.55$ (CD_3CN)), was auf die gehinderte Rotation der Dimethylaminogruppen zurückzuführen ist und auch beim Pentamethincyaninsalz 124^{134,135} beobachtet wird. Das 3-H-Proton von 120 ($\delta = 7.53$) ist stärker abgeschirmt als das 6-H-Proton von 85 ($\delta = 8.15$). Die Entschirmung des 3-H-Protons von 125 ($\delta = 8.30$ (CD_3CN))¹²⁸ ist gegenüber dem von 120 vermutlich auf den Anisotropieeffekt der Nitrogruppen zurückzuführen.

¹³C-NMR-Spektren

Im Spektrum von 120 sind die Cyankohlenstoffatome ($\delta = 113.52$) stärker abgeschirmt als die von 126 ($\delta = 122.06$). Ähnliche δ -Werte haben auch die Cyankohlenstoffatome der cyclischen Verbindungen 85 ($\delta = 115.9$) und 63c ($\delta = 119.04$). Das Signal der an die Aminogruppen gebundenen sp^2 -C-Atome von 120 ($\delta = 165.23$, Signal fällt mit dem von C-3 im protonen-breitband-entkoppelten Spektrum zusammen) erscheint gegenüber dem von 85 ($\delta = 159.65$) bei tieferem Feld. Dagegen ist das C-3-Atom von 120 ($\delta = 165.23$) wesentlich stärker abgeschirmt als C-6 von 85 ($\delta = 181.64$). Wie aus dem Vergleich der δ -Werte der ¹³C-Atome von 120 mit 124¹³⁶ hervorgeht, werden in 120 C-1 und C-5 durch die Cyanreste entschirmt und C-2 und C-4 abgeschirmt. Diese Unterschiede in den Spektren von 120 und 85 spiegeln sich in den berechneten¹⁸

¹³C-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)
 δ [ppm]

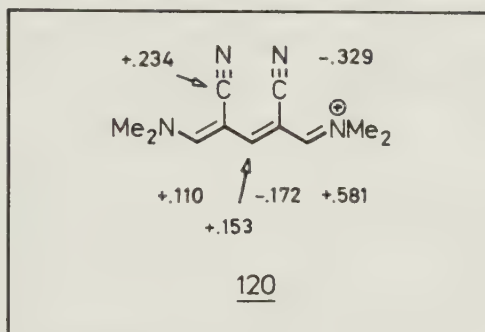


165.3 159.4

124

π -Nettoladungen (Tab. 14 und 19) von 120 und 97 ($\hat{=}$ 85) wider.

Tabelle 19: π -Nettoladungen nach PPP von 120



2.4.4. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an 120

Die cyclovoltammetrischen Messungen¹⁰⁹ wurden in Acetonitril/ 0.1 M Kaliumhexafluorophosphat unter Argon durchgeführt (Arbeitselektrode: Platin; Bezugselektrode: Silber/Silberchlorid). Das Cyclovoltammogramm von 120 (Abb. 10a) zeigt einen Reduktionspeak ($E_{pc} = -1.00 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$) eines irreversiblen Elektronenübergangs.

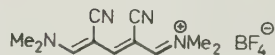
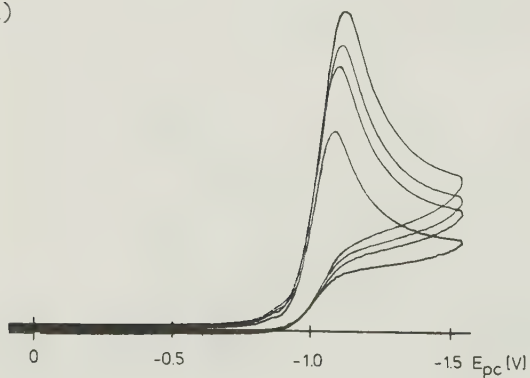
120 läßt sich bedeutend schwerer reduzieren als die cyclischen Systeme 85 ($E_{pc} = +0.29 \text{ V}$) und 96 ($E_{pc} = +0.23 \text{ V}$), was mit den LUMO-Energien in Einklang steht (Tab. 20). Der Zusammenhang zwischen den Reduktionspotentialen organischer Verbindungen und deren LUMO-Energien ist in der Literatur¹³⁷ mehrfach untersucht worden. Bemerkenswert ist, daß das LUMO von 85 im bindenden Bereich liegt.

Bis zu einem Potential von $E_{pa} = +1.65 \text{ V}$ wird 120 nicht oxidiert. Es wird also wesentlich schwerer oxidiert als das cyclische System 85 ($E_{pa} = +1.20 \text{ V}$). Läßt man die Oxidation unmittelbar einer Reduktion folgen, erscheint im Cyclovoltammo-

gramm zusätzlich ein Peak A (Abb. 10b), der von einem bei der Reduktion entstandenen Reaktionsprodukt herrühren muß.

Abbildung 10: Cyclovoltammogramme von 120 in Acetonitril vs. Ag/AgCl/3 M NaCl; 0.01 M 120, 0.1 M KPF₆; $v = 150, 250, 350, 450$ mV/s
a) Reduktion, b) Oxidation

a)



120

b)

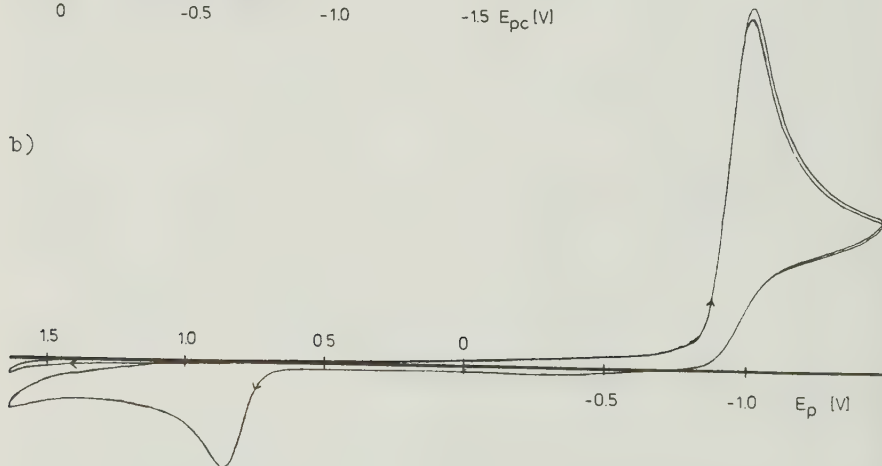


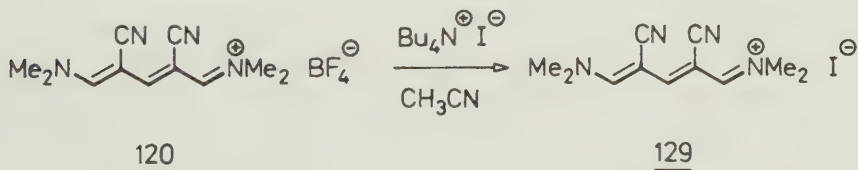
Tabelle 20: Reduktionspotentiale E_{pc} (vs. SCE) von 85, 96 und 120 und deren LUMO-Energien nach HMO¹⁸ und PPP¹⁸

Verb.	Reduktionspotentiale E_{pc} [V]	LUMO-Energien	
		nach HMO [eV]	nach PPP [eV]
<u>85</u>	+0.29	+0.169	-7.63
<u>96</u>	+0.23	0.000	-7.06
<u>120</u>	-1.00	-0.306	-5.96

2.4.5. Reaktionen von 126 und 120

2.4.5.1. Anionenaustausch bei 120

Der große Unterschied in den Reduktionspotentialen von 85 und 120 dokumentiert sich in der Reaktion dieser Verbindungen mit Tetra-n-butylammoniumiodid. 85 wird reduziert (s. unter 2.2.4.2), bei 120 dagegen erfolgt nur ein Anionenaustausch zu 129. 129 ist ein gelbes Pulver.



2.4.5.2. Spektroskopische Daten von 129

Die spektroskopischen Daten von 129 sind in Tabelle 21 enthalten.

Tabelle 21: Spektroskopische Daten von 129

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) max [nm] (lg ϵ)
<u>129</u>	2218 w (C $\equiv$ N)	390 (4.93)
	1646 s	268 s (3.98)
	1534 s	248 (4.29)
	^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ [ppm]	
	3.46 (s; 6H, NCH_3) 3.55 (s; 6H, NCH_3) 7.80 (s; 1H, =CH) 8.20 (s; 2H, NCH)	

IR-Spektrum

Die Lage der Cyanbande von 129 ($\nu = 2218 \text{ cm}^{-1}$) stimmt mit der des Tetrafluoroboratsalzes 120 überein.

UV/VIS-Spektrum

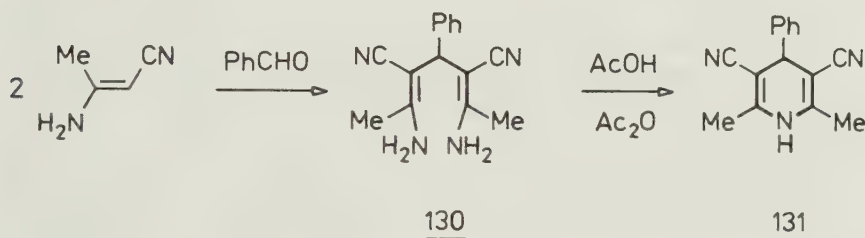
Das UV/VIS-Spektrum von 129 zeigt im Vergleich zu dem von 120 noch eine Bande (λ_{max} (lg ϵ) = 248 nm (4.29) (CH_3CN)), die dem Iodidion zuzuordnen ist¹³⁸.

^1H -NMR-Spektrum

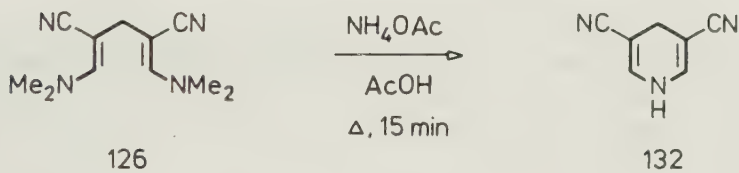
Die Singulettts der Protonen 3-H ($\delta = 7.80$) und 1-H bzw. 5-H ($\delta = 8.20$) von 129 erscheinen um 0.14 ppm und 0.12 ppm bei tieferem Feld als die der entsprechenden Protonen von 120.

2.4.5.3. Cyclisierungen von 126 und 120 zum 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbonitril (132) und 3,5-Pyridindicarbonitril (133)

2,6-Diamino-4-phenyl-2,5-heptadien-3,5-dicarbonitril (130), das durch Kondensation von 3-Amino-crotononitril mit Benzaldehyd entsteht, cyclisiert in Eisessig/Acetanhydrid zum Dihydropyridin 131¹³⁹.



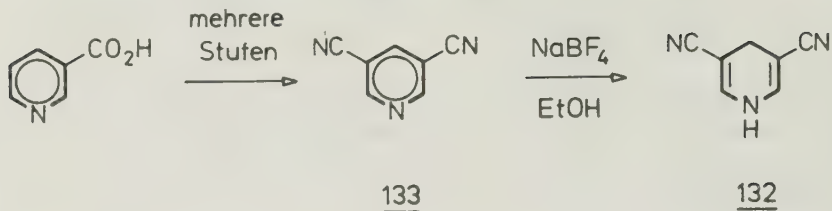
Erhitzt man 126 mit Ammoniumacetat in Eisessig, so entsteht das literaturbekannte 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbonitril



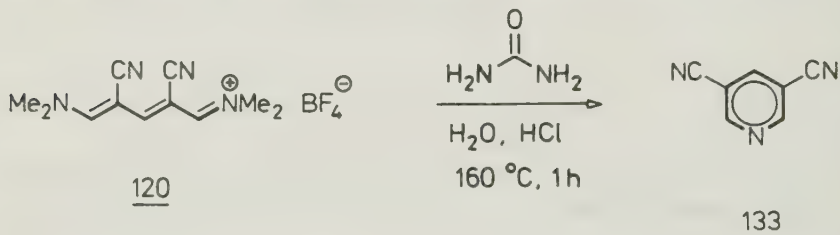
(132)¹⁴⁰ in einer Rohausbeute von 50% (nicht optimiert). Das gelbliche Produkt ist NMR-spektroskopisch sauber. Die ¹H-NMR-Daten von 132 (δ = 3.15 (s; 2H, 4-H₂), 6.88 (d, J = 5.5 Hz; 2H, 2-H, 6-H), 8.99 (breit; 1H, 1-H)) stimmen mit den Literaturdaten¹⁴⁰ überein. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts liegt um 6 °C tiefer als der in der Literatur¹⁴⁰ angegebene (205-206 °C).

Bei der bisher bekannten Synthese von 132 geht man von Nicotinsäure aus, die in mehreren Stufen in das 3,5-Pyridindicarbonitril (133)¹⁴¹ übergeführt wird. 133 reagiert mit einem Überschuß an Natriumborhydrid in Ethanol zu 132 (Gesamtausbeute

bezogen auf Nicotinsäure: 11%)¹⁴⁰.



Die Cyclisierung des Pentamethincyanins 120 zum 3,5-Pyridin-dicarbonitril (133) gelingt mit Harnstoff als Ammoniakquelle bei 160 °C unter Hydrolysebedingungen (Rohausbeute: 77%).



Die ¹H-NMR-Daten von 133 (δ = 8.26 (t, J = 2 Hz; 1H, 4-H), 9.10 (d, J = 2 Hz; 2H, 2-H, 6-H) (CDCl₃)) stimmen mit den literaturbekannten¹⁴² (δ = 8.30 (4-H), 9.10 (2-H, 6-H) (CDCl₃)) überein. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts liegt bei 100-101 °C (Lit.¹⁴² 111-113 °C).

2.4.5.4. Hydrolyse von 120 zum Merocyanin 134 und Oxonol 135

Die Hydrolyse des Pentamethincyaninsalzes 120 zum Merocyanin 134 gelingt durch kurzzeitiges Erhitzen in Acetonitril in Gegen-

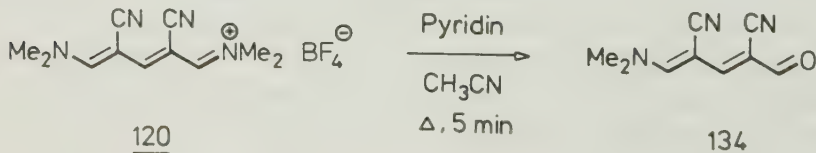


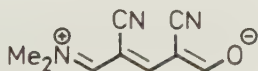
Tabelle 22: Spektroskopische Daten von 134 und 135a,b

Verb.	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)
<u>134</u>	2218 s (C≡N) 1663 m (C=O) 1639 s (C=C) 1560 s (C=C)	(CH ₃ CN) (CF ₃ COOH) 360 (4.73) 367 (4.56) 269 (3.68) 305 (4.24) 233 (3.79) 269 (3.76)
<u>135a</u>	2440 breit (NH ₂ ⁺) 2213 m (C≡N) 2201 m (C≡N) 1631 s 1607 m 1558 s 1470 s	—
<u>135b</u>	3493 s, breit (O-H) 2229 m (C≡N) 2220 m (C≡N) 1676 m (C=O) 1633 s 1616 s 1577 s	(CH ₃ CN) 404 s (2.68) 372 s (4.07) 345 (4.79) 243 (3.97)
	¹ H-NMR ([D ₆]DMSO) δ [ppm]	
<u>134</u>	3.30 (s; 3H, NCH ₃) 3.43 (s; 3H, NCH ₃) 7.68 (s; 1H, CH=C) 7.98 (s; 1H, NCH=) 9.15 (s; 1H, CHO)	

Fortsetzung der Tabelle 22:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ [ppm]
<u>135a</u>	2.56 (s; 6H, NCH_3) 7.60 (s; 1H, 3-H) 8.98 (s; 2H, 1-H, 5-H)	—
<u>135b</u>	3.31 (s; 4H, H_2O) 7.60 (s; 1H, 3-H) 8.98 (s; 2H, 1-H, 5-H)	90.41 (s; C-2, C-4) 116.16 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$) 157.90 (d, breit; C-3) 186.79 (d; C-1, C-5)

1663 cm^{-1} spiegelt den Anteil der Grenzstruktur 134A am Grundzustand wider.



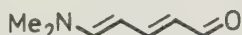
134A

Die IR-Spektren von 135a und 135b enthalten jeweils zwei Cyanbanden (vgl. mit den IR-Daten unter 2.3.3), wobei die von 135b zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.

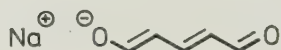
UV/VIS-Spektren

Die längstwellige Bande von 134 (λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 360 nm (4.73)) ist erwartungsgemäß kürzerwellig und weniger intensiv als die des Cyanins 120 (λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 389 nm (4.95)). Im Gegensatz zu 120 zeigt die Bande des Merocyanins 134 eine positive Solvatochromie. Wie der Vergleich mit dem längstwelligen Absorptionsmaximum des unsubstituierten Merocyanins 136 (λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 361.5 nm (4.71) (CH_2Cl_2))¹³¹ zeigt, üben die Cyanreste in 134

praktisch keinen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums aus.



136



137

Die längstwellige Bande im Spektrum von 135b (λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 345 nm (4.79)) erscheint bei kleineren Wellenlängen als die im Spektrum von 137 (λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 362.5 nm (4.75) (CH_2Cl_2))¹³¹. Die gelbe Farbe von 135b dürfte von zwei Schultern bei 372 nm und 404 nm verursacht werden.

¹H-NMR-Spektren

Die Dimethylaminoprotonen des Merocyanins 134 erscheinen im Spektrum wegen der Rotationshinderung¹⁴³ des Dimethylaminorestes als zwei Singulets. Der Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung geht hauptsächlich auf den Anteil der Grenzstruktur 134A am Grundzustand zurück. Auch die Konjugation der Dimethylaminogruppe mit den beiden Cyanresten trägt zum Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung bei.

Die Protonen von 135b (δ = 7.60 (3-H), 8.98 (1-H, 5-H)) sind stärker entschirmt als die von 137¹³⁵ (δ = 5.19 (2-H), 7.14 (3-H), 8.70 (1-H, 5-H) ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)).

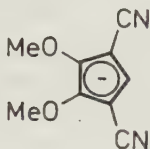
¹³C-NMR-Spektrum

Das ¹³C-NMR-Signal des C-2-Atoms von 135b (δ = 90.41) erscheint bei höherem Feld als das des C-2-Atoms von 137 (δ = 107.2)¹³⁶, was durch die größere negative Ladungsdichte am C-2-Atom in 135b, die durch die Cyanreste stabilisiert wird, verursacht wird.

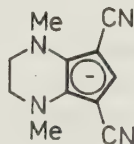
2.5. Diskussion der Aromatizität bzw. Antiaromatizität

2.5.1. Fragestellungen

Die donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadienyl-Anionen 74 und 75 sind planare, cyclisch konjugierte 6π -Elektronen-

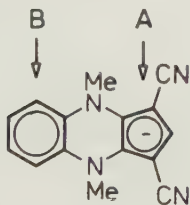


74

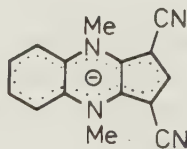


75

systeme und sind nach E. Hückel aromatisch. Das polycyclische Anion 76 setzt sich aus zwei miteinander verbrückten aromatischen Ringen A und B zusammen. Nach dem Platt'schen Perimeter-



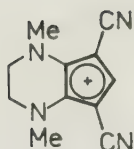
76



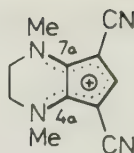
76A

modell¹⁴⁴ kann 76 auch als antiaromatisches 16π -Elektronensystem betrachtet werden, wie das die delokalisierte Struktur 76A verdeutlicht.

Das Kation 85 ist ein planares, cyclisch konjugiertes 4π -Elektronensystem und somit ein Hückel-Antiaromat. Nimmt man keine π -Elektronenwechselwirkung zwischen den Zentren C-4a und C-7a an, kann 85A als ein in einen Cyclus eingegliedertes Penta-methincyanin aufgefaßt werden, das ein Nichtaromat wäre.

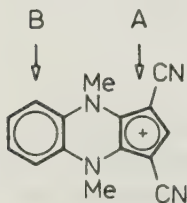


85

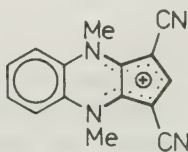


85A

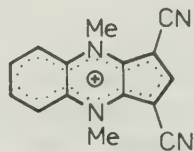
Für das polycyclische Kation 96 gibt es drei mögliche Betrachtungsweisen. Erstens: 96 besteht aus einem antiaromatischen Ring A, der mit einem aromatischen Ring B verknüpft ist. Zweitens:



96



96D



96E

96D besteht aus einem nichtaromatischen Pentamethincyaninsystem, das mit einem aromatischen Benzolring verknüpft ist. Drittens: 96 kann als aromatisches 14π -Elektronensystem im Perimeter betrachtet werden.

Welche dieser Formeln die Eigenschaften dieser Moleküle am besten beschreibt, soll die folgende Diskussion zeigen.

2.5.2. Ringstromeffekte

Bei $[4n+2]$ Annulenen beobachtet man eine Entschirmung der Protonen außerhalb des Perimeters; dies wird mit einem diamagnetischen Ringstrom erklärt (vgl. Einleitung). Die außerhalb des Perimeters liegenden Protonen von $[4n]$ Annulenen werden dagegen abgeschirmt, was auf einen paramagnetischen Ringstrom zurück-

geführt wird. Die Annulene können also aufgrund des magnetischen Ringstroms in diatrophe und paratrophe Verbindungen eingeteilt werden, was auch als Kriterium für Aromaten (diatrop) und Antiaromaten (paratrop) herangezogen wird^{32b}.

Außer von Ringstromeffekten hängen die chemischen Verschiebungen von Protonen auch von der Ladungsdichte ab. Lineare Korrelationen zwischen chemischen Verschiebungen und Ladungsdichten wurden bei Aromaten und Polymethinen erhalten. Bei bekannter Ladungsdichte sollte die chemische Verschiebung von Protonen Auskunft über Ringstromeffekte geben.

Die Korrelation zwischen π -Ladungsdichten und den chemischen Verschiebungen von Protonen bei Aromaten geht auf G. Fraenkel¹⁴⁵ zurück. Er fand eine lineare Abhängigkeit zwischen den korrigierten (er berücksichtigte den unterschiedlichen Ringstrom der betrachteten Verbindungen) chemischen Verschiebungen der Protonen vom Cyclopentadienyl-Anion, Benzol und Tropyliumion und den π -Nettoladungen an den Kohlenstoffatomen. Und zwar gab er eine ladungsinduzierte Verschiebung von $\delta_q \approx 10 q_N$ ($q_N = 1 - q$; $q_N = \pi$ -Nettoladung, q = Ladungsdichte) an. H. Spiesscke und W.G. Schneider¹⁴⁶ errechneten mit den von G. Fraenkel angegebenen δ -Werten eine ladungsinduzierte Verschiebung von $\delta_q = 10.6 q_N$. J.I. Musher¹⁴⁷ berücksichtigte neben dem Ringstrom noch den sogenannten E^2 -Effekt (berücksichtigt die Polarisierung der C-H-Bindung) und erhielt eine ladungsinduzierte Verschiebung von $\delta_q = 11.2 q_N$. T. Schaefer und W.G. Schneider¹⁴⁸ berechneten mit den korrigierten (Ringstrom) δ -Werten von Lithiumcyclopentadienid, Benzol und Tropyliumbromid in Acetonitril eine ladungsinduzierte Verschiebung von $\delta_q = 10.7 q_N$ mit einem geschätzten Fehler von ± 1.0 (der Wert 10.7 ist falsch; er beruht auf einer fehlerhaften Korrektur des δ -Wertes (bezogen auf Benzol) beim Tropyliumbromid: statt $\delta = -1.98$ muß es heißen $\delta = -1.84$, so daß eine ladungsinduzierte Verschiebung von $\delta_q = 10.3 q_N$ resultiert). D.G. Farnum¹⁴⁹ trug die korrigierten (Ringstrom- und E^2 -Korrektur) δ -Werte (Meßwerte von T. Schaefer und W.G. Schneider¹⁴⁸) gegen die π -Nettoladungen auf und erhielt eine Geradensteigung von 11.1 ($\delta_q = 11.1 q_N$). Weiterhin

zeigte er, daß die Punkte des Cyclopropenyl-Kations ($C_3H_3^+$), Cyclooctatetraenyl-Dianions ($C_8H_8^{2-}$) und des Cyclononatetraenyl-Anions ($C_9H_9^-$) in der Nähe der Geraden liegen (sie wurden aber nicht in die Berechnung der Geradensteigung einbezogen). H. Vogler¹⁵⁰ berechnete eine Geradensteigung von 11.1 ± 0.5 ($\delta_q = (11.1 \pm 0.5) q_N$) unter Berücksichtigung des Ringstromeffekts, lokaler Anisotropieanteile und Einbeziehung der Effekte durch die Gegenionen bei $C_5H_5^-$, C_6H_6 , $C_7H_7^+$, $C_8H_8^{2-}$ und $C_9H_9^-$. Die Verwendung von nicht korrigierten δ -Werten bei $C_3H_3^+$, $C_5H_5^-$, C_6H_6 , $C_7H_7^+$, $C_8H_8^{2-}$ und $C_9H_9^-$ liefert nach H. Günther^{36c} eine ladungsinduzierte Verschiebung von $\delta_q = 9.54 q_N$ mit einer Standardabweichung von ± 0.65 .

In dieser Arbeit wurden die $\delta(^1H)$ -Werte von einigen Aromaten (s. Tab. 23) gegen die π -Nettoladungen q_N aufgetragen (Abb. 11). Die π -Nettoladungen von 139, 143 und 78 wurden nach PPP¹⁸ berechnet. Zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden in Abbildung 11 wurden nur die Punkte (in Abb. 11 mit Δ symbolisiert) der Werte-

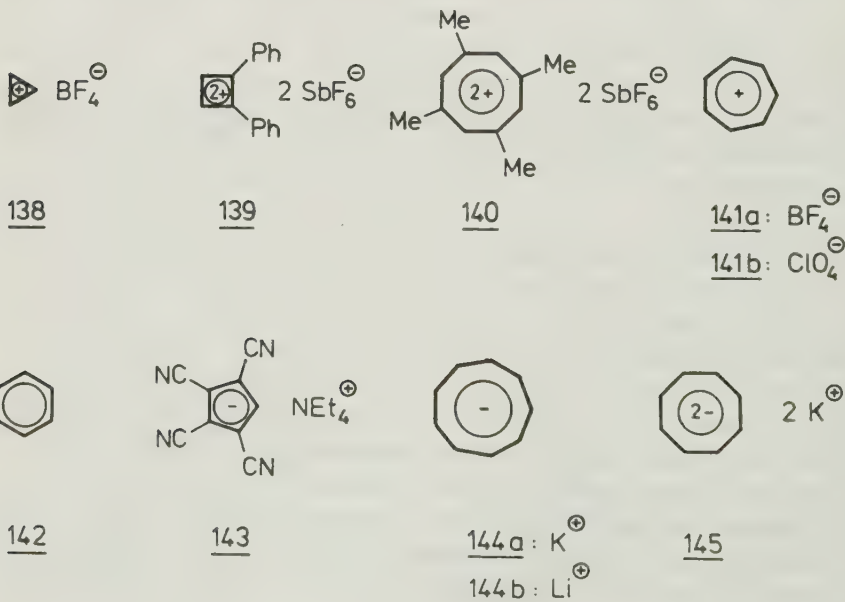


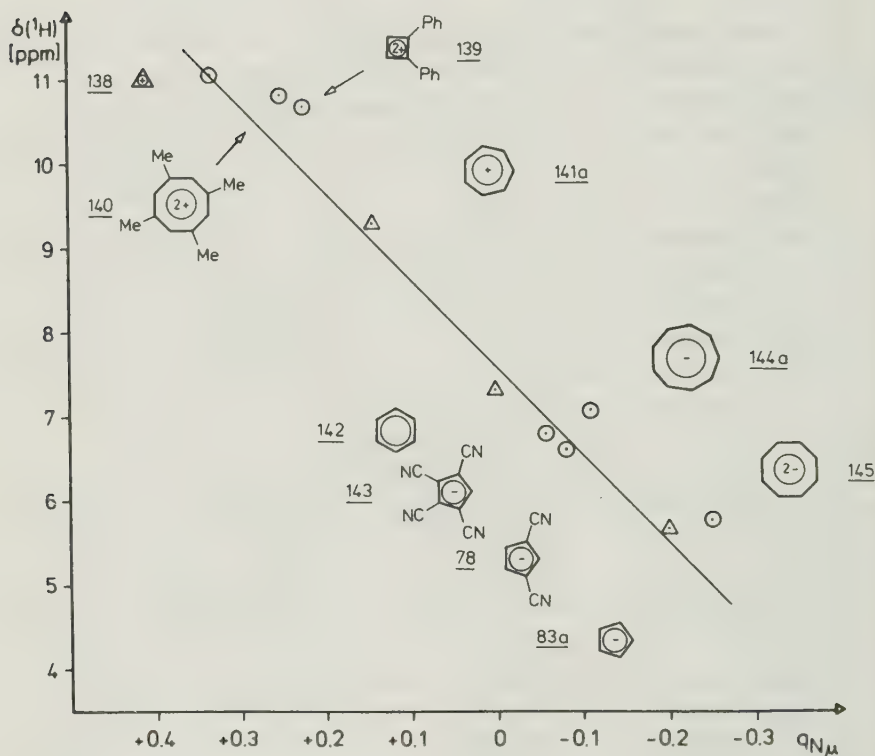
Tabelle 23: Berechnete π -Nettoladungen ($q_{N\mu}$) und gemessene chemische Verschiebungen ($\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{13}\text{C})$) bei Aromaten

Verb.	π -Nettoladung (am C-Atom μ) $q_{N\mu}$	^1H -NMR (H-Atom) δ [ppm]	Lösungsmittel	Literatur
<u>138</u>	+0.333	11.04	CH_3CN	151
<u>139</u>	+0.250	10.80 (2,4,6,8)	$\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$	152
<u>140</u>	+0.223 ^a (3,4)	10.68 (3,4)	$\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$	153
<u>141a</u>	+0.143	9.26	CD_3CN	154
<u>142</u>	0	7.27		79e
<u>143</u>	-0.058 ^a (5)	6.77		89a
<u>78</u>	-0.083 ^a (2)	6.59 (2)	CD_3CN	89a
<u>144a</u>	-0.111	7.03	$[\text{D}_8]\text{THF}$	154
<u>83a</u>	-0.200	5.64	CD_3CN	-
<u>145</u>	-0.250	5.75	$[\text{D}_8]\text{THF}$	154
		^{13}C -NMR (C-Atom) δ [ppm]		
<u>138</u>	+0.333	175.0	CDCl_3	155
<u>139</u>	+0.250	170.0 (2,4,6,8)	$\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$	152
<u>140</u>	+0.223 ^a (3,4)	182.1 (3,4)	$\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$	153
<u>141b</u>	+0.143	156.2	CD_3CN	156
<u>142</u>	0	128.5		79f
<u>144b</u>	-0.111	109.5	$[\text{D}_8]\text{THF}$	157
<u>83b</u>	-0.200	102.8		83d
<u>145</u>	-0.250	85.5		83d
a) π -Nettoladung nach PPP ¹⁸				

paare des Tropylium-tetrafluoroborats (141a), des Benzols (142) und des Kaliumcyclopentadienids (83a) berücksichtigt, weil die

Abbildung 11: Chemische Verschiebungen ($\delta(^1\text{H})$) der Protonen von Aromaten in Abhängigkeit von den π -Nettoladungen ($q_{N\mu}$) an den jeweiligen C-Atomen:

$\delta(^1\text{H}) = 10.4 q_{N\mu} + 7.59$; $r = 0.988$ (berücksichtigt wurden die Punkte (Δ) von 141a, 142 und 83a)

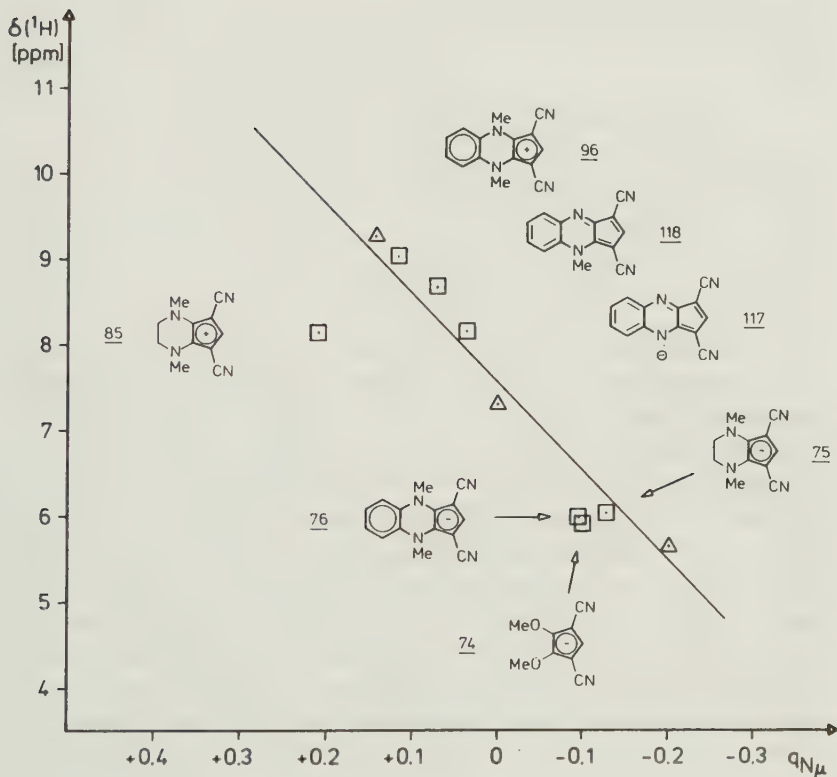


δ -Werte noch kleinerer und größerer Ringe infolge von Ringstrom-, Hybridisierungs- und Ionenassoziiierungs-Effekten stärker als die von 141a, 142 und 83a beeinflusst werden. Die Geradengleichung lautet: $\delta(^1\text{H}) = 10.4 q_{N\mu} + 7.59$. Der Korrelationskoeffizient ist $r = 0.988$. Die Punkte von 139, 143 und 78, deren π -Nettoladungen

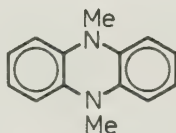
nach PPP¹⁸ berechnet wurden, liegen gut auf der Regressionsgerade, was auf die Zuverlässigkeit der PPP-Methode hinweist.

In Abbildung 12 sind die Punkte (Δ) der Aromaten 141a, 142 und 83a mit der daraus resultierenden Gerade (aus Abb. 11) und die Punkte einiger donor-akzeptor-substituierter Cyclopentadienyl-Systeme eingetragen. Die δ -Werte der Fünfring-H-Atome

Abbildung 12: Chemische Verschiebungen ($\delta(^1\text{H})$) der Fünfringprotonen von 74, 75, 76, 85, 96, 117 und 118 in Abhängigkeit von den π -Nettoladungen ($q_{N\mu}$); zum Vergleich wurde die Gerade aus Abb. 11 und die ihr zugrundeliegenden Punkte (Δ) eingezeichnet



sind den Tabellen 5, 12 und 15, die π -Nettoladungen der zugehörigen Fünfring-C-Atome (nach PPP berechnet¹⁸) den Tabellen 6, 14 und 16 zu entnehmen. Man erkennt, daß die Punkte der Cyclopentadienide 74, 75 und 76 nahe der Gerade für Aromaten liegen. Daraus folgt, daß sie diatrop und folglich aromatisch sind. Insbesondere liefert bei 76 die delokalisierte Struktur 76A (s. unter 2.5.1) mit 16π -Elektronen (formal antiaromatisch) keine wesentlichen Beiträge zum Grundzustand. Dieses Ergebnis wird durch die Basizität von 76 gestützt, die sich nicht signifikant von der Basizität von 75 unterscheidet (s. unter 2.1.4). Hätte 76 antiaromatischen Charakter, hätte man eine stärkere Basizität von 76 bzw. einen höheren pK-Wert der konjugierten Säure 64b erwartet. Denkbar ist, daß 76 wie das isoelektronische (16π) 5,10-Dihydro-5,10-dimethyl-phenazin (146)¹⁵⁸ nicht planar gebaut ist.



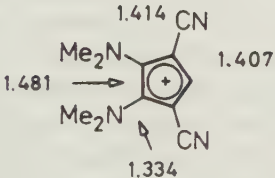
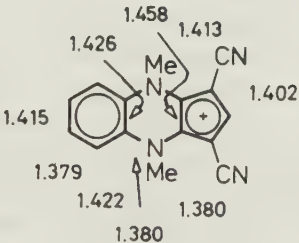
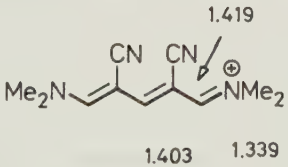
146

Der Einfluß des Anisotropieeffekts der Cyanreste der betrachteten Verbindungen auf die chemischen Verschiebungen der Fünfringprotonen scheint vernachlässigbar klein zu sein (vgl. mit 78 und 143 in Abb. 11).

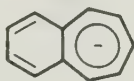
Im Gegensatz zu den Anionen 75 und 76 weichen die Punkte der Kationen 85 und 96 deutlich voneinander ab. Der Punkt von 96 liegt gut auf der Gerade, der von 85 um 1.6 ppm von der Gerade entfernt (bei konstanter π -Nettoladung). Das Fünfringprotonensignal von 96 erscheint also im aromatischen Bereich, was mit einem diamagnetischen Ringstrom entlang des Perimeters (14π), entsprechend der delokalisierten Struktur 96E (s. unter 2.5.1), erklärt werden kann. Die Abschirmung des Fünfringprotons von 85 kann entweder auf das Fehlen eines diamagnetischen Ring-

stroms oder auf das Vorhandensein eines paramagnetischen Ringstroms im Fünfring (4π) zurückgeführt werden. Theoretische Untersuchungen^{39,159} zeigen, daß in planaren, cyclisch konjugierten ($4n$) π -Elektronensystemen neben dem paramagnetischen Ringstrom auch ein diamagnetischer Ringstrom auftritt, wobei ersterer dem Betrage nach größer ist. Mit zunehmender Bindungsalternanz nimmt der paramagnetische Ringstrom dem Betrage nach sehr viel stärker ab als der diamagnetische. Die Bindung zwischen C-4a und C-7a in 85 ist wesentlich länger als die übrigen Bindungen im Fünfring, wie PPP-Rechnungen¹⁸ am Modell 97 zeigen (Tab. 24). Man würde also aufgrund der Bindungsalternanz

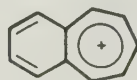
Tabelle 24: Bindungslängen nach PPP¹⁸ von 96, 97 ($\hat{=}$ 85) und 120

 <u>97</u>	 <u>96</u>
 <u>120</u>	

im Fünfring von 85 einen kleinen paramagnetischen Ringstromeffekt erwarten. Setzt man die π -Nettoladung am C-6-Atom von 85 ($q_{N6} = +0.207$), genaugenommen von der Modellverbindung 97, in die Geradengleichung $\delta(^1H) = 10.4 q_{N\mu} + 7.59$ ein, so erhält man einen δ -Wert für das 6-H-Proton von $\delta' = 9.74$, den man beim Vorhandensein eines rein diamagnetischen Ringstroms erwarten würde. Die paratrope Verschiebung ist die Differenz zwischen $\delta' = 9.74$ und der beobachteten chemischen Verschiebung $\delta = 8.15$, also $\Delta\delta_p' = 1.59$ (entspricht dem vertikalen Abstand des Punktes von 85 zur Gerade). Benutzt man die in der Literatur am häufigsten verwendete Gleichung für die Änderung der chemischen Verschiebung von Protonen in Abhängigkeit von der Ladungsdichte bei Aromaten ($\Delta\delta_q = 10.7 \Delta q_\mu = 10.7 \Delta q_{N\mu}$ ¹⁴⁸; richtig ist eigentlich: $\Delta\delta_q = 10.3 \Delta q_\mu = \Delta q_{N\mu}$ (s. oben)), so errechnet sich aus der π -Nettoladung an C-6 beim Übergang vom Anion 75 ($q_{N6} = -0.128$) zum Kation 85 ($q_{N6} = +0.207$) eine ladungsinduzierte Verschiebung ($\Delta\delta_q = 3.58$; auf die korrekte Gleichung bezogen: $\Delta\delta_q = 3.45$), die wesentlich größer ist als die beobachtete ($\Delta\delta = 2.10$). Die Differenz ($\Delta\delta_p = \Delta\delta_q - \Delta\delta$) gibt die paratrope Verschiebung in 85 an, also $\Delta\delta_p = 1.48$ (unter Verwendung der korrekten Gleichung: $\Delta\delta_p = 1.35$). Dieser Wert ist zwar kleiner als zum Beispiel der im Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenyl-Anion (147)¹⁶⁰ ($\Delta\delta_p = 3.7-6.8$, bezogen auf das aromatische Kation 148), jedoch vergleichbar mit dem beim Tri-tert-butyl-cyclo-



147

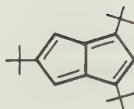


148

butadien (149)¹⁶¹ ($\Delta\delta_p = 1.04$, bezogen auf Cyclopentadien) und mit dem beim 1,3,5-Tri-tert-butyl-pentalen (150)¹⁶² ($\Delta\delta_p = 1.10-1.64$, bezogen auf 1,2-Dihydropentalen) beobachteten.



149



150

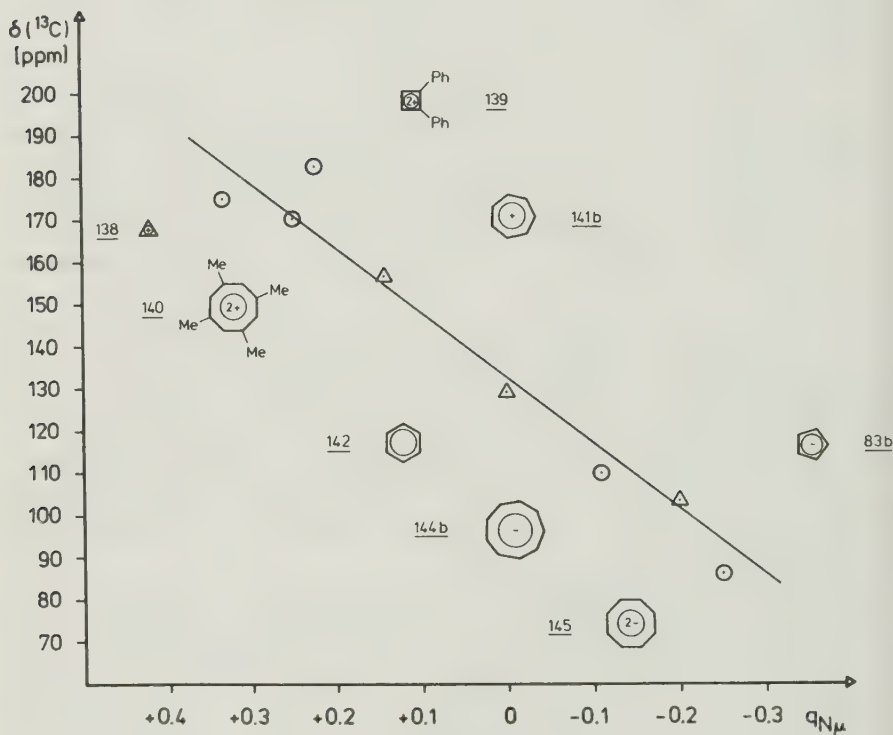
^{13}C -NMR-Verschiebungen bei Aromaten (C_7H_7^+ , C_6H_6 , C_5H_5^- und $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$) wurden erstmals von H. Spiess und W.G. Schneider¹⁴⁶ mit den π -Nettoladungen ihrer Kohlenstoffatome korreliert. Sie fanden eine ladungsabhängige Verschiebung von $\delta_q = 160 \text{ q}_N$. Die gleiche Beziehung erhielten G.A. Olah und G.D. Mateescu¹⁶³, die diese Korrelation auf 2π -Systeme (C_3H_3^+ , C_3Ph_3^+ , $\text{C}_4\text{Me}_4^{2+}$, $\text{C}_4\text{Ph}_4^{2+}$) und ein 10π -System (C_9H_9^-) ausdehnten. Die π -Nettoladungen der substituierten Verbindungen wurden nach HMO berechnet. Es wurden auch lineare Abhängigkeiten der ^{13}C -Verschiebungen von der Gesamtladungsdichte ($q_{d+\pi}$) bzw. der d -Ladungsdichte gefunden¹⁶⁴.

In Abbildung 13 sind die chemischen Verschiebungen (s. Tab. 23) der wasserstofftragenden Ringkohlenstoffatome von Aromaten gegen die π -Nettoladungen an den jeweiligen C-Atomen (s. Tab. 23) aufgetragen. Die Ausgleichsgerade ($\delta(^{13}\text{C}) = 153 \text{ q}_{N\mu} + 132.1$; $r = 0.993$) berücksichtigt nur die Punkte (Δ) von 141b, 142 und 83b. Die Punkte der anderen Aromaten liegen gut auf der Gerade. Der Punkt von 139, dessen π -Nettoladung nach PPP¹⁸ berechnet wurde, liegt etwas weiter weg.

Trägt man die chemischen Verschiebungen der wasserstofftragenden Fünfringkohlenstoffatome von 74, 75, 76, 85, 96, 117 und 118 gegen die π -Nettoladungen an den jeweiligen C-Atomen auf (s. Abb. 14), so wird die lineare Abhängigkeit der Punkte ($\square$) befriedigend durch die in Abbildung 13 ermittelte Ausgleichsgerade beschrieben. Erwartungsgemäß beobachtet man wegen des Fehlens von Ringstromeffekten keine Abweichung von der Linearität zwischen den Punkten von 85 und 96.

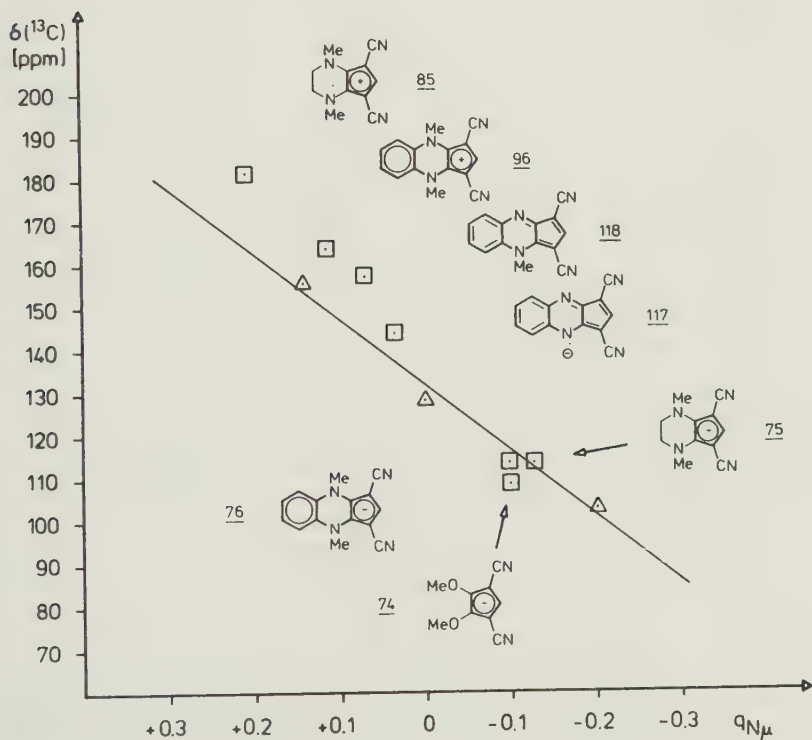
Die Korrelation zwischen den $\delta(^1\text{H})$ - und $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten einiger Aromaten ist in Abbildung 15 gezeigt. Diese Auftragung hat gegenüber den vorhergehenden Korrelationen den Vorteil, sich

Abbildung 13: Chemische Verschiebungen ($\delta(^{13}\text{C})$) der wasserstofftragenden Ringkohlenstoffatome von Aromaten in Abhängigkeit von den π -Nettoladungen ($q_{\text{N}\mu}$):
 $\delta(^{13}\text{C}) = 153.9 q_{\text{N}\mu} + 132.1$; $r = 0.993$ (berücksichtigt wurden die Punkte (Δ) von 141b, 142 und 83b)



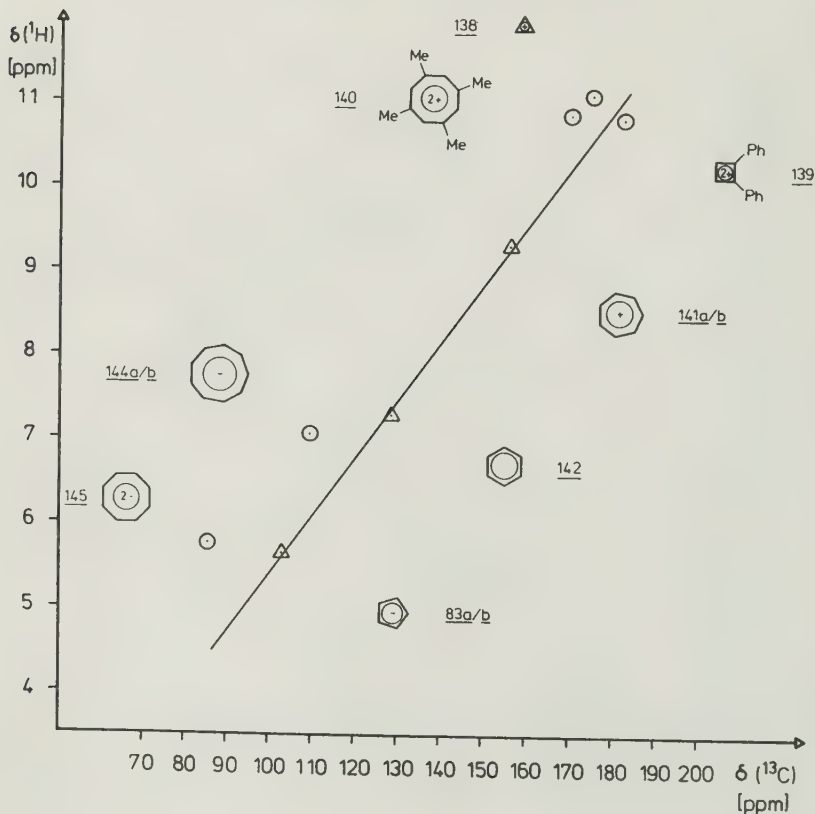
nur auf Meßwerte zu stützen. Für die Ausgleichsgerade wurden nur die Punkte (Δ) von 141a/b, 142 und 83a/b berücksichtigt. Sie liegen sehr gut auf der Gerade ($\delta(^1\text{H}) = 0.0678 \delta(^{13}\text{C}) - 1.37$; $r = 0.9994$). Der reziproke Wert der Steigung beträgt

Abbildung 14: Chemische Verschiebungen ($\delta(^{13}\text{C})$) der wasserstofftragenden Fünfringkohlenstoffatome von 85, 96, 117, 118, 75, 76 und 74 in Abhängigkeit von den π -Nettoladungen an den jeweiligen C-Atomen ($q_{N\mu}$); zum Vergleich wurde die Gerade aus Abb. 13 und die ihr zugrundeliegenden Punkte (Δ) eingezeichnet



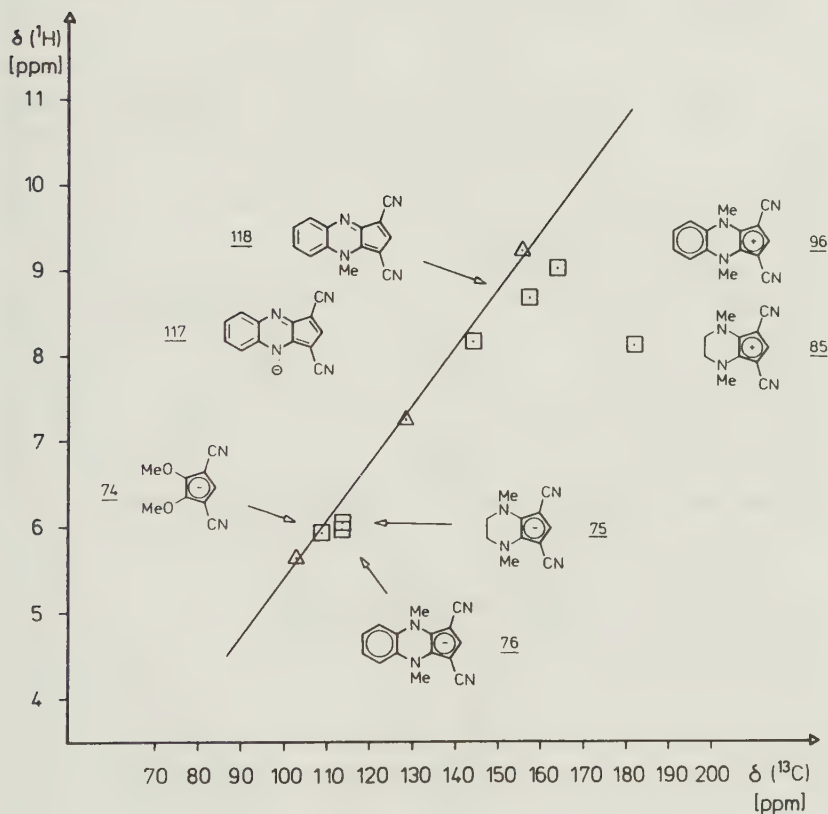
$\Delta\delta(^{13}\text{C})/\Delta\delta(^1\text{H}) = 14.7$. D.G. Farnum¹⁴⁹ korrelierte ^1H -Verschiebungen ($\delta(^1\text{H})$) mit ^{13}C -Verschiebungen ($\delta(^{13}\text{C})$) von Aromaten (C_3H_3^+ , C_5H_5^- , C_6H_6 , C_7H_7^+ , $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$, C_9H_9^-) und ermittelte ein

Abbildung 15: Chemische Verschiebungen der Ringprotonen ($\delta(^1\text{H})$) von Aromaten in Abhängigkeit von den chemischen Verschiebungen der wasserstofftragenden Ring-C-Atome ($\delta(^{13}\text{C})$): $\delta(^1\text{H}) = 0.0678 \delta(^{13}\text{C}) - 1.37$; $r = 0.9994$ (berücksichtigt wurden nur die Punkte (Δ) von 141a/b, 142 und 83a/b)



Verhältnis der chemischen Verschiebungen von $\Delta\delta(^{13}\text{C})/\Delta\delta(^1\text{H}) = 13.4$. Trägt man die Punkte von 74, 75, 76, 85, 96, 117 und 118 in dieses Korrelationsdiagramm ein (Abb. 16), so ergibt sich ein ähnliches Bild wie in Abbildung 12. Bis auf den Punkt des

Abbildung 16: Chemische Verschiebungen der Fünfringprotonen ($\delta(^1\text{H})$) von 74, 75, 76, 85, 96, 117 und 118 in Abhängigkeit von den chemischen Verschiebungen der wasserstofftragenden Ring-C-Atome ($\delta(^{13}\text{C})$); zum Vergleich wurde die Gerade aus Abb. 15 und die ihr zugrundeliegenden Punkte (Δ) eingezeichnet

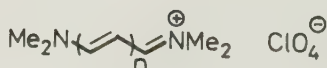


Kationen 85 liegen die Punkte gut auf der Gerade für Aromaten.

Entsprechend den obigen Korrelationen für Aromaten wurden auch solche für Polymethine beschrieben. R. Radeaglia¹⁶⁵ unter-

Tabelle 25: π -Nettoladungen¹⁸ (nach PPP berechnet), ^1H - und ^{13}C -NMR-Werte^{165a} der Cyaninsalze 124, 127 und 151

Verb.	Atom	π -Nettoladung $q_{\text{N}\mu}$	^1H -NMR δ [ppm] ([D ₆]DMSO)	^{13}C -NMR δ [ppm] ([D ₆]DMSO)
<u>127</u>	N	0.521		
	C-1, 1-H	0.099	7.69	163.3
	C-2, 2-H	-0.239	5.37	90.5
<u>124</u>	N	0.515		
	C-1, 1-H	0.092	7.76	159.4
	C-2, 2-H	-0.173	5.79	106.6
	C-3, 3-H	0.130	7.41	165.3
<u>151</u>	N	0.509		
	C-1, 1-H	0.087	7.68	161.3
	C-2, 2-H	-0.165	5.80	105.0
	C-3, 3-H	0.122	7.30	159.7
	C-4, 4-H	-0.106	6.14	118.3



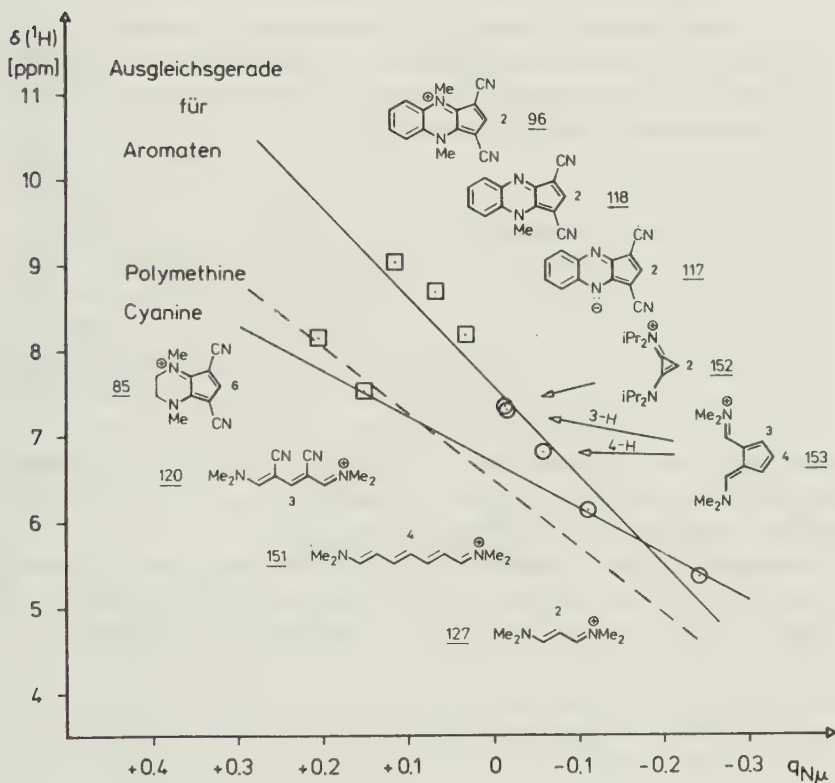
127: $n = 1$

124: $n = 2$

151: $n = 3$

suchte für eine Reihe von Polymethinen (Cyanine, Merocyanine und Oxonole) die Abhängigkeit der ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen von den Ladungsdichten (nach PPP berechnet). Die ermittelten

Abbildung 17: ^1H -Chemische Verschiebungen ($\delta(^1\text{H})$) der an den nummerierten C-Atomen gebundenen H-Atome einiger Aromaten und Polymethine in Abhängigkeit von den π -Nettoladungen ($q_{N\mu}$) an den jeweiligen C-Atomen; die Ausgleichsgeraden für Cyanine ($\delta(^1\text{H}) = 5.36 q_{N\mu} + 6.69$, $r = 0.9993$), für Polymethine von R. Radeaglia ($\delta(^1\text{H}) = 7.84 q_{N\mu} + 6.47$, $r = 0.981$) und für Aromaten aus Abb. 11 sind eingetragen

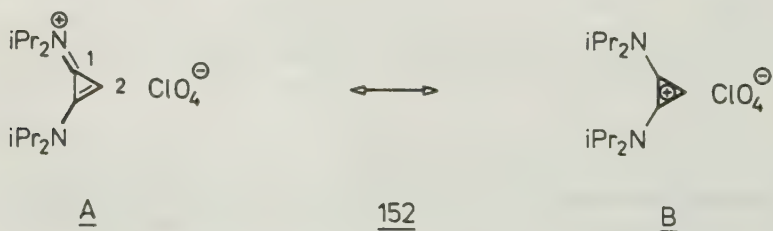


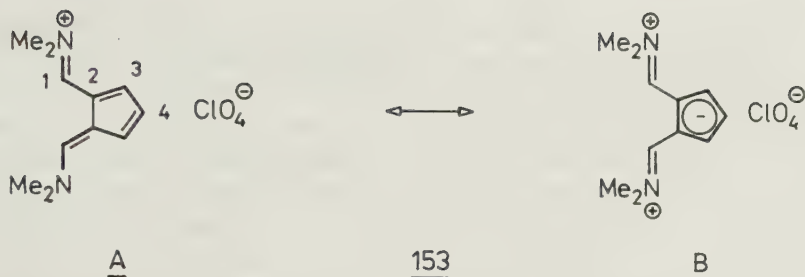
Ausgleichsgeraden ($\delta(^1\text{H}) = 7.84 q_{N\mu} + 6.47$, $r = 0.981$; $\delta(^{13}\text{C}) = 184 q_{N\mu} + 134$, $r = 0.961$; umgerechnet von τ - auf δ -Werte und

von Ladungsdichten auf π -Nettoladungen) sind in den Abbildungen 17 und 18 eingetragen (gestrichelte Gerade). R. Radeaglia bezieht zur Berechnung der Regressionsgerade (für Polymethine) die α -ständigen Methinprotonen bzw. Methin-C-Atome ein, die aber wegen Anisotropieeffekten der benachbarten Heteroatomreste zusätzliche chemische Verschiebungen erfahren. Deswegen wurden in dieser Arbeit mit den von R. Radeaglia gemessenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Werten ohne die der α -ständigen Methinprotonen bzw. Methin-C-Atome und den von H.-U. Wagner¹⁸ berechneten (nach PPP) π -Nettoladungen (R. Radeaglia verwendete etwas andere Parameter) Ausgleichsgeraden für Cyanine berechnet. ^1H -, ^{13}C -NMR-Werte und π -Nettoladungen sind in Tabelle 25 zusammengestellt. Die Ausgleichsgeraden für Cyanine ($\delta(^1\text{H}) = 5.36 \text{ q}_{\text{N}\mu} + 6.69$, $r = 0.9993$; $\delta(^{13}\text{C}) = 194.6 \text{ q}_{\text{N}\mu} + 138.2$, $r = 0.998$) sind ebenfalls in den Abbildungen 17 und 18 enthalten.

In Abbildung 17 liegen die Punkte von 85 und 120 auf der Cyaningerade, die von 96, 117 und 118 auf der Gerade für Aromaten. Demnach könnte 85 auch als Cyaninsalz (delokalisierte Struktur 85A, s. unter 2.5.1) ohne Ringstromeffekt aufzufassen sein. Eine weitere Parallele zwischen 85 und 120 findet man in dem weitgehenden Bindungsausgleich in der Polymethinkette (s. Tab. 24). Die delokalisierte Struktur 96D (eine entsprechende läßt sich für 117 formulieren; s. unter 2.5.1) sollte praktisch keine Bedeutung für die Beschreibung des Grundzustands des Moleküls 96 haben (Gleiches gilt für 117).

Im Gegensatz zum Cyaninsalz 120 und dem cyclisierten Salz 85 liegen die Punkte der cyclisierten Cyaninsalze 152¹⁶⁵ und 153¹⁶⁶ nicht auf der Cyaningerade, sondern auf der Gerade für





Aromaten (Werte in Tab. 26). Die Punkte der Cyaninsalze 127 und 151 sind zum Vergleich eingetragen (Abb. 17). 152 und 153 sind also diatrop. Daraus ist auf einen großen Anteil der aromatischen Grenzstrukturen 152B und 153B am Grundzustand zu schließen.

Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, schneiden sich die Geraden für Cyanine und Aromaten, so daß bei Werten $6 > \delta(^1\text{H}) > 5.5$ bzw. $-0.1 > q_{\text{N}\mu} > -0.25$ mit dieser Methode keine Aussage über Ringstromeffekte möglich ist.

Tabelle 26: π -Nettoladungen (nach PPP berechnet¹⁸⁾ und ^1H - und ^{13}C -NMR-Werte von 152¹⁶⁵ und 153¹⁶⁶

Verb.	Atom	π -Nettoladung $q_{\text{N}\mu}$	^1H -NMR δ [ppm]	^{13}C -NMR δ [ppm]	Lösungs- mittel
<u>152</u>	C-1	-0.080	-	133.7	CDCl_3
	C-2/2-H	-0.013	7.33	99.0	
<u>153</u>	NCH_3	-	3.50 (s; 6H)	-	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$
		-	3.65 (s; 6H)	-	
	C-1/1-H	0.120	-	-	
	C-2	-0.148	-	-	
	C-3/3-H	-0.012	7.35 (d; 2H)	-	
	C-4/4-H	-0.056	6.83 (t; 1H)	-	

Trägt man die ^{13}C -NMR-Werte von Cyaninen und Aromaten gegen die π -Nettoladungen an den jeweiligen C-Atomen auf (Abb. 18),

Abbildung 18: ^{13}C -Chemische Verschiebungen ($\delta(^{13}\text{C})$) der nummerierten C-Atome einiger Polymethine und Aromaten in Abhängigkeit von den π -Nettoladungen ($q_{\text{N}\mu}$) an den jeweiligen C-Atomen; die Ausgleichsgeraden für Cyanine ($\delta(^{13}\text{C}) = 194.6 q_{\text{N}\mu} + 138.2$, $r = 0.998$), für Polymethine von R. Radeglia ($\delta(^{13}\text{C}) = 184 q_{\text{N}\mu} + 134$, $r = 0.961$) und für Aromaten aus Abb. 13 sind eingetragen

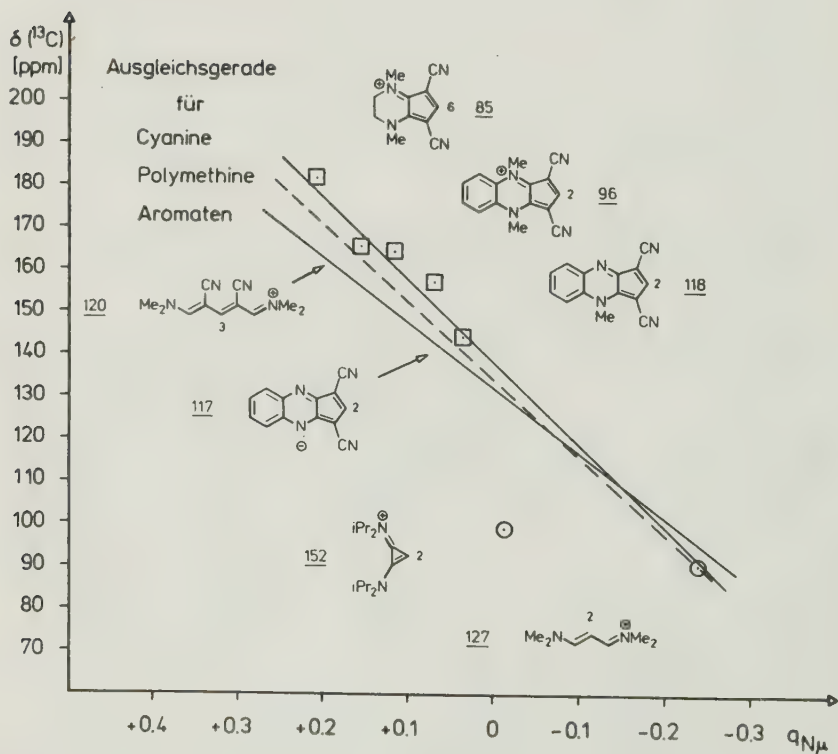
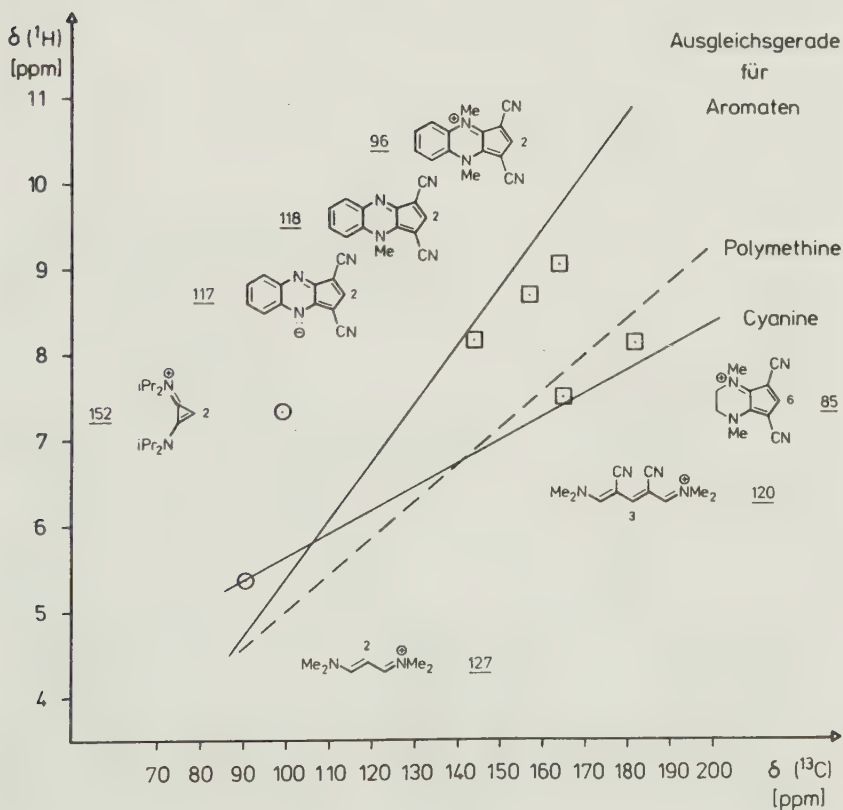


Abbildung 19: ^1H -Chemische Verschiebungen ($\delta(^1\text{H})$) der an den nummerierten C-Atomen gebundenen H-Atome einiger Aromaten und Polymethine in Abhängigkeit von den ^{13}C -chemischen Verschiebungen ($\delta(^{13}\text{C})$) der jeweiligen C-Atome; die Ausgleichsgeraden für Cyanine ($\delta(^1\text{H}) = 0.0275 \delta(^{13}\text{C}) + 2.88$, $r = 0.9997$), für Polymethine von R. Radeaglia ($\delta(^1\text{H}) = 0.0429 \delta(^{13}\text{C}) + 0.708$, $r = 0.981$) und für Aromaten aus Abb. 13 sind eingetragen



so stellt man erwartungsgemäß nur einen geringen Unterschied im Verlauf der beiden Ausgleichsgeraden fest. Anders als in Abbildung 17 liegen die Punkte von 85 und 96 auf der Cyaningerade. Der Punkt von 152 liegt abseits der Geraden, was durch spezielle Effekte im Dreiring verursacht sein dürfte.

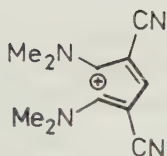
In Abbildung 19 sind die ^1H -chemischen Verschiebungen von Cyaninen und Aromaten gegen ihre ^{13}C -NMR-Werte aufgetragen. Diese Korrelation weist 96, 117 und 118 als Aromaten und 85 als Cyanin aus. Der Punkt von 152 fällt deutlich heraus und läßt sich keiner der beiden Geraden zuordnen. Das Verhältnis der chemischen Verschiebungen ist für Cyanine ($\Delta\delta(^{13}\text{C})/\Delta\delta(^1\text{H}) = 36.4$) (Polymethine¹³⁶: $\Delta\delta(^{13}\text{C})/\Delta\delta(^1\text{H}) = 23.3$) größer als für Aromaten¹⁴⁹ ($\Delta\delta(^{13}\text{C})/\Delta\delta(^1\text{H}) = 13.4$).

2.5.3. Resonanzenergien

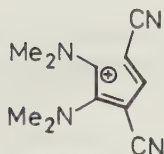
Nach M.J.S. Dewar³⁴ kann die Differenz zwischen der π -Bindungsenergie eines cyclisch konjugierten π -Elektronensystems und der eines offenkettigen Vergleichssystems als Resonanzenergie des cyclischen Systems angesehen werden. Diese Definition der Dewar-Resonanzenergie (DRE)¹⁶⁷ ist streng nur für solche neutrale cyclische π -Systeme gültig, deren offenkettiges Vergleichssystem mit einer einzigen Kekuléformel zu beschreiben ist. Die offenkettige Verbindung erhält man durch Lösen einer σ -Bindung im cyclischen π -System und Absättigung der freien Valenzen mit Wasserstoff. Eine Erweiterung dieses Konzeptes stellt die sogenannte Topologische Resonanzenergie¹⁶⁸ dar, die auch für konjugierte Ionen und Radikale angewendet werden kann.

In dieser Arbeit orientiert sich die Berechnung der Resonanzenergien an der Grundidee von M.J.S. Dewar, die π -Bindungsenergie eines cyclischen π -Elektronensystems mit der eines geeigneten offenkettigen Systems zu vergleichen.

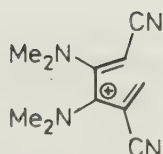
Als Vergleichssystem für 85 kommen prinzipiell die drei offenkettigen Systeme 120, 154 und 155 in Betracht. Es dürfte chemisch sinnvoll sein, das Pentamethincyanin 120 als am besten



120

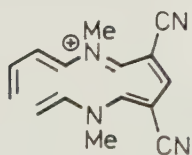


154

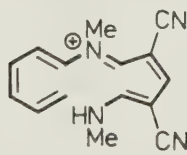


155

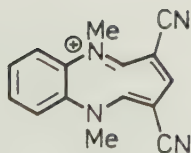
geeignetes Vergleichssystem zu wählen; 120 ($BE_{\pi} = 15.244 \text{ B}$) hat eine größere π -Bindungsenergie (BE_{π}) als 154 ($BE_{\pi} = 15.005 \text{ B}$) und 155 ($BE_{\pi} = 14.956 \text{ B}$). Analoge Überlegungen gelten für die offenkettige Vergleichsverbindung von 96. Schwierigkeiten ergeben sich aber dadurch, daß 96 noch einen anellierten Benzolring enthält. Um die Resonanzenergie des gesamten Moleküls zu bestimmen, ist es notwendig, 96 mit einer offenkettigen Verbindung zu vergleichen, in der alle Ringe "aufgeschnitten" sind, zum Beispiel mit 156 oder 157. Es erscheint als sinnvoll, den Perimeter von 96 so aufzuschneiden, daß dadurch die Delokalisierung der positiven Ladung am wenigsten beeinträchtigt wird. Die Resonanzenergien von 96 sind in beiden Fällen groß (Tab. 27).



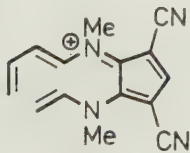
156



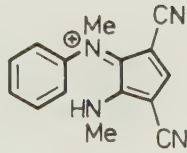
157



158a



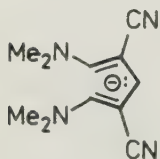
158b



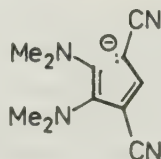
158c

Wählt man 158a-c als "offenkettige" Vergleichssysteme, so erfaßt man jeweils nur die Resonanzenergie eines Teils des Moleküls 96; sie ist beim Vergleich mit 158a am kleinsten.

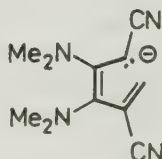
Als Bezugssystem für das Cyclopentadienyl-Anion 75 wurde das π -System 160 ($BE_{\pi} = 15.111$ B) gewählt, in dem die negative Ladung durch die Cyanreste effektiver stabilisiert wird als in 159 ($BE_{\pi} = 14.632$ B) und 161 ($BE_{\pi} = 14.956$ B). Gleiche Über-



159



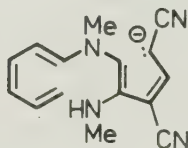
160



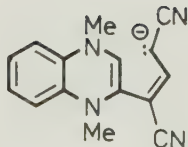
161

legungen wurden für die Anionen 74 und 76 angestellt.

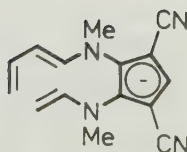
Für 76 kommt die offenkettige Vergleichsverbindung 162 in Betracht. Die Wahl von 162 orientiert sich an der Überlegung,



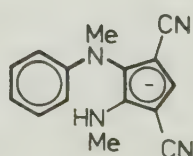
162



163a



163b



163c

eine möglichst lange, unverzweigte Kette zu bilden. Um den Einfluß des Fünfrings, des Benzolrings und des Perimeters in 76 auf die Resonanzenergie zu erfassen, sind die "offenkettigen" π -Systeme 163a-c herangezogen worden.

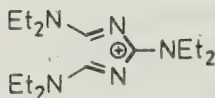
Die in Tabelle 27 aufgeführten Resonanzenergien (RE) wurden aus den π -Bindungsenergien der cyclischen und acyclischen π -Elektronensysteme durch Differenzbildung berechnet ($RE = BE_{\pi}^c - BE_{\pi}^{ac}$).

Tabelle 27: Resonanzenergien nach HMO^{18,169} ($\alpha_N = \alpha_C + 1.5 B$,
 $\alpha_O = \alpha_C + 2.5 B$, $\alpha_N(C \equiv N) = \alpha_O(C=O) = \alpha_C + 1.0 B$,
 $\alpha_N(C=N) = \alpha_C + 0.5 B$; $B_{CC} = B_{CN} = B_{CO}$)

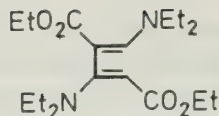
Cyclische Verb.	π -Bindungsenergie BE_{π}^c [B]	Resonanzenergie RE [B]	π -Bindungsenergie BE_{π}^{ac} [B]	Acyclische Verb.
<u>87</u>	5.236	-0.23	5.464	<u>164</u>
<u>85</u>	15.354	0.11	15.244	<u>120</u>
<u>96</u>	24.363	1.82	22.545	<u>156</u>
	24.363	1.69	22.677	<u>157</u>
	24.363	0.36	24.006	<u>158a</u>
	24.363	1.54	22.826	<u>158b</u>
	24.363	0.60	23.765	<u>158c</u>
<u>27</u>	12.085	0.13	11.956	<u>165</u>
<u>24</u>	20.133	0.27	19.868	<u>166</u>
<u>83</u>	6.472	1.01	5.464	<u>167</u>
<u>74</u>	17.542	0.60	16.943	<u>168</u>
<u>75</u>	15.691	0.58	15.111	<u>160</u>
<u>76</u>	24.363	1.75	22.609	<u>162</u>
	24.363	0.60	23.767	<u>163a</u>
	24.363	1.31	23.056	<u>163b</u>
	24.363	0.30	24.067	<u>163c</u>



164



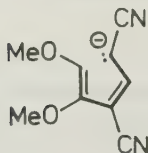
165



166



167



168

Das Cyclopentadienyl-Kation (87) hat eine negative Resonanzenergie, d. h. es ist gegenüber dem Pentadienyl-Kation (164) destabilisiert, also antiaromatisch. 85 dagegen ist sogar stabilisierter als seine stabilste (d. h. größte π -Bindungsenergie) acyclische Vergleichsverbindung 120, was sich in der positiven Resonanzenergie ausdrückt. Die π -Bindungsenergie von 96 ist größer als die der offenkettigen Verbindungen 156 und 157. Die Resonanzenergie von 96 (RE = 1.82 B) ist sehr viel größer als die von 85 (RE = 0.11 B). Betrachtet man nur die Beeinflussung der π -Bindungsenergie durch die transannulare Bindung zwischen C-3a und C-9a (Vergleich von 96 mit 158a), so erhält man eine wesentlich kleinere Resonanzenergie für 96 (RE = 0.36 B), die aber größer ist als die von 85. In Analogie zur Definition von M.J.S. Dewar (s. Einleitung) sind folglich 85 und 96 Aromaten, wobei 96 aromatischer als 85 ist.

Das 2,4,5-Tris(diethylamino)-1,3-diazacyclopentadienylum-perchlorat (27)⁵⁰ und das donor-akzeptor-substituierte Cyclobutadien 24⁴⁴ haben ebenfalls eine positive Resonanzenergie und sind daher im Sinne der betrachteten Definition Aromaten.

Die Cyclopentadienide 74 und 75 haben kleinere Resonanzenergien als Cyclopentadienid (83). 76 hat eine größere Resonanzenergie als 83.

2.5.4. Die Rolle der HOMO-LUMO-Energiedifferenz

M. Rabinovitz^{38b,c} benutzte die HOMO-LUMO-Energiedifferenz als Maß für den Grad der Antiaromatizität. Je kleiner diese Energiedifferenz ist, um so ausgeprägter erweisen sich die antiaromatischen Eigenschaften der von ihm untersuchten polycyclischen Dianionen ((4n)π-Elektronensysteme). Ein ähnlicher Effekt wie der von ihm diskutierte könnte auch die Ursache für die Verbreiterung der ¹H-NMR-Signale von 85 und 96 sein (vgl. unter 2.2.3). Im Folgenden sollen die von ihm entworfenen Modellvorstellungen auf die Kationen 85 und 96 übertragen werden und zur Interpretation ihrer ¹H-NMR-Spektren beitragen.

In Acetonitril existiert ein Gleichgewicht zwischen solvensgetrennten Ionenpaaren und Kontaktionenpaaren, das bei tiefer Temperatur (-10 °C) praktisch vollständig auf der Seite der solvensgetrennten Ionenpaare liegt. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Anteil der Kontaktionenpaare. Dagegen liegen in dem stärker solvatisierenden Lösungsmittel Trifluoressigsäure nur solvensgetrennte Ionenpaare vor (30 °C). Man kann annehmen, daß sich das Tetrafluoroboration im Kontaktionenpaar in der Nähe der Zentren mit hoher positiver π-Nettoladung aufhält. Hohe positive π-Nettoladungen (Abb. 8) tragen in 85 (vgl. mit 97) die Atome C-6 ($q_{N6} = +0.207$), N-1 bzw. N-4 ($q_{N1} = q_{N4} = +0.621$) und die Cyankohlenstoffatome ($q_{NC\equiv N} = +0.239$), in 96 die Atome C-2 ($q_{N2} = +0.116$), N-4 bzw. N-9 ($q_{N4} = q_{N9} = +0.716$) und die Cyankohlenstoffatome ($q_{NC\equiv N} = +0.246$). Nähert sich das Tetrafluoroboration C-6 von 85 bzw. C-2 von 96, dann verursacht es eine Erhöhung der positiven π-Nettoladung an diesen Zentren. Die Hückelkoeffizienten im HOMO der betrachteten Zentren (vgl. mit Abb. 20 und Tab. 26; 85: C-6 $\hat{=}$ Zentrum 4, 96: C-2 $\hat{=}$ Zentrum 4) (85: $c_{HOMO,6} = 0$, 96: $c_{HOMO,2} = 0$) verschwinden, die im LUMO (85: $c_{LUMO,6} = 0.473$, 96: $c_{LUMO,2} = 0.392$) sind groß. Daraus folgt, daß bei Annäherung des Tetrafluoroborations an die Atome C-6 (85) bzw. C-2 (96) die Energie des HOMO's unverändert bleibt, die des LUMO's dagegen abnimmt, was also eine Verringerung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz bedeuten würde. Der angeregte Trip-

letztzustand wäre nun thermisch leichter erreichbar und damit der paramagnetische Anteil im Molekül höher. Die zunehmende Signalschärfe der Protonen von 85 bei höherer Temperatur könnte mit einem Gleichgewicht mehrerer Kontaktionenpaare oder mit einem Ladungsübergang vom Tetrafluoroboration auf das Kation erklärt werden.

Es können einige Argumente gegen diese Interpretation angeführt werden. Meines Wissens sind bisher keine Kontaktionenpaare von organischen Kationen mit Tetrafluoroborationen beschrieben worden. Tropyliumtetrafluoroborat liegt in verschiedenen Lösungsmitteln (u. a. in Acetonitril) als solvensgetrenntes Ionenpaar und/oder in freien Ionen vor. In Rhenium-pentacarbonyl-tetrafluoroborat ist das Tetrafluoroboration an das Zentralatom des Komplexes schwach koordiniert¹⁷⁰. Bei 96 wurde keine paratrophe Verschiebung festgestellt. Weder bei 85 noch bei 96 wurde eine Thermochromie beobachtet. Theoretische Untersuchungen¹⁵⁹ zeigen, daß der paramagnetische Ringstrom von der HOMO-LUMO-Energiedifferenz abhängt, der diamagnetische dagegen nicht. Im Gegensatz zur Aussage von M. Rabinovitz^{38c}, beim Übergang von einem solvensgetrennten Ionenpaar zu einem Kontaktionenpaar verkleinere sich die HOMO-LUMO-Energielücke, kommt H. Vogler¹⁵⁹ zu dem Schluß, beim betrachteten Übergang vergrößere sich die HOMO-LUMO-Energiedifferenz, was einen geringeren paramagnetischen Ringstrom verursache.

Die Idee von M. Rabinovitz^{38b,c}, die HOMO-LUMO-Energiedifferenz als Maß für die Antiaromatizität bei polycyclischen Dianionen mit $(4n)\pi$ -Elektronen heranzuziehen, läßt sich nicht auf monocyclische $[4n]$ Annulene übertragen; deren HOMO-LUMO-Energiedifferenzen sind nämlich für alle Ringgrößen gleich Null (nach HMO). Das würde bedeuten, daß alle $[4n]$ Annulene den gleichen Grad von Antiaromatizität aufweisen. Dies wäre aber wenig befriedigend, zumal die $[4n+2]$ Annulene verschiedene HOMO-LUMO-Energiedifferenzen haben.

Betrachtet man Aromatizität bzw. Antiaromatizität als quantenmechanischen Effekt, der beim Übergang von einem offenkett-

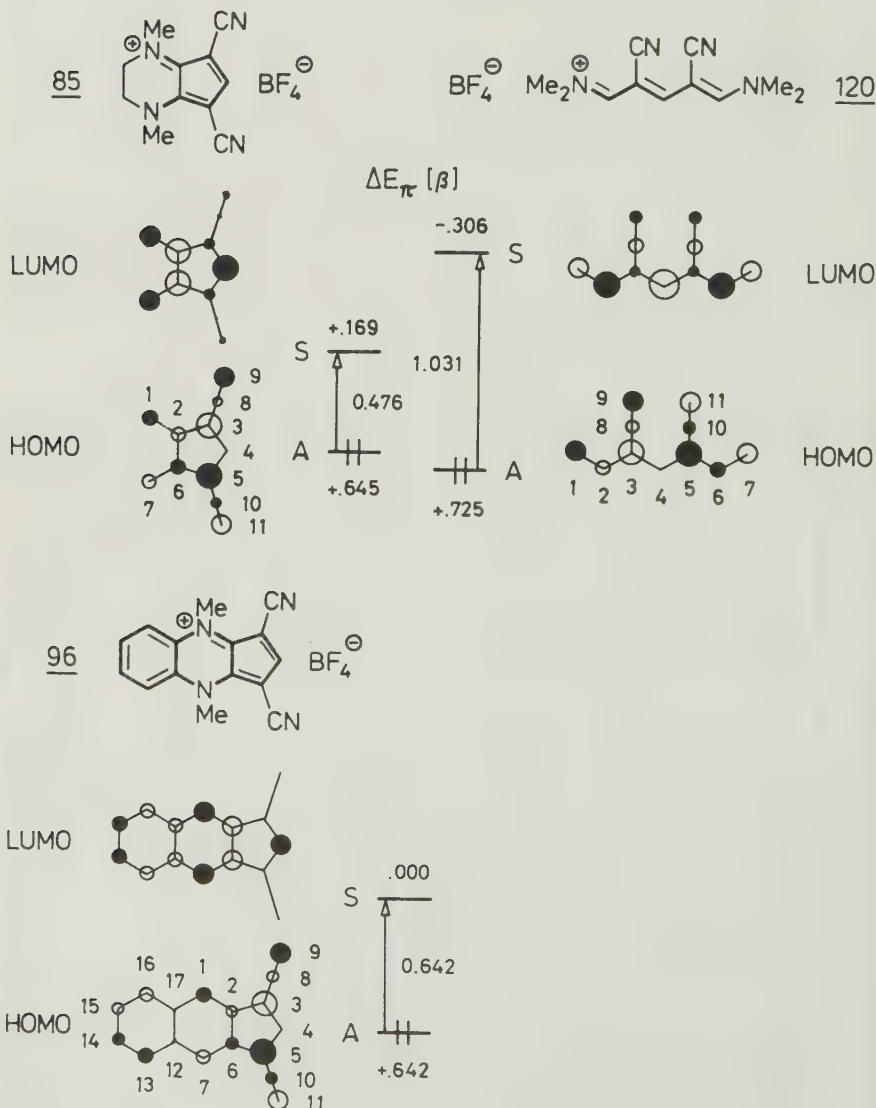
tigen zu einem cyclischen π -Elektronensystem auftritt, dann könnte ein Vergleich der HOMO-LUMO-Energiedifferenzen zwischen cyclischen und offenkettigen π -Elektronensystemen weiterführen.

Die markante Rotverschiebung der längstwelligsten Bande von 85 ($\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 810 nm (2.52) (CH_3CN)) gegenüber der des offenkettigen Analogons 120 ($\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 389 nm (4.95) (CH_3CN)) geht erwartungsgemäß mit einer Verringerung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz von 85 ($\Delta E_{\pi} = 0.476$ B nach HMO) gegenüber der von 120 ($\Delta E_{\pi} = 1.031$ B nach HMO) einher (s. Abb. 20 und Tab. 28). Auch der hypsochrome Effekt beim Übergang von 85 zu 96 ($\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 645 nm (3.15) (CH_3CN)) spiegelt sich in der HOMO-LUMO-

Tabelle 28: HMO-Koeffizienten (c_{μ})¹⁸ der Grenzorbitale von 85, 96 und 120

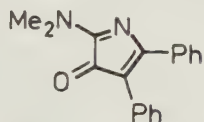
Zentrum	<u>85</u> c_{μ} HOMO c_{μ} LUMO		<u>96</u> c_{μ} HOMO c_{μ} LUMO		<u>120</u> c_{μ} HOMO c_{μ} LUMO	
1	.205	.372	.197	.392	.292	-.221
2	-.176	-.496	-.162	-.392	-.226	.400
3	-.495	.040	-.464	.000	-.456	.099
4	.000	.473	.000	.392	.000	-.645
5	.495	.040	.464	.000	.456	.099
6	.176	-.496	.162	-.392	.226	.400
7	-.205	.372	-.197	.392	-.292	-.221
8	-.143	.029	-.135	.000	-.105	.215
9	.402	-.035	.377	.000	.380	-.165
10	.143	.029	.135	.000	.105	.215
11	-.402	-.035	-.377	.000	-.380	-.165
12			.007	-.196		
13			.208	-.196		
14			.127	.196		
15			-.127	.196		
16			-.208	-.196		
17			-.007	-.196		

Abbildung 20: Grenzorbitale mit HMO-Koeffizienten (c_{μ}) und HOMO-LUMO-Energiedifferenzen ΔE_{π} von 85, 96 und 120 ($\alpha_N = \alpha_C + 1.5 \beta$, $\beta_{CN} = \beta_{CC}$)

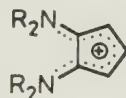


Energiedifferenz ($\Delta E_{\pi} = 0.642 \text{ \AA}$ nach HMO) wider.

Trotz des unterschiedlichen Absorptionsverhaltens von 85 und 120 legt der Koeffizientenvergleich ihrer Grenzorbitale (Abb. 20) und der weitgehende Bindungsausgleich in der Polymethinkette beider Verbindungen nahe (Tab. 24), daß es sich bei 85 um ein abgeschnürtes Pentamethincyaninsalz handelt. Es erscheint jedoch als fraglich, in den beiden Verbindungen den gleichen Grundchromophor für die Farbe verantwortlich zu machen. Die kontroverse Diskussion^{6,7} um den Grundchromophor von 169¹⁷¹ zielt in die gleiche Richtung. Nach J. Fabian⁷ ist die langwellige Absorption von 169 ($\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 596 \text{ nm} (3.45) (\text{CH}_3\text{CN})$) auf einen Merocyaninchromophor zurückzuführen. 169 kann bezüglich



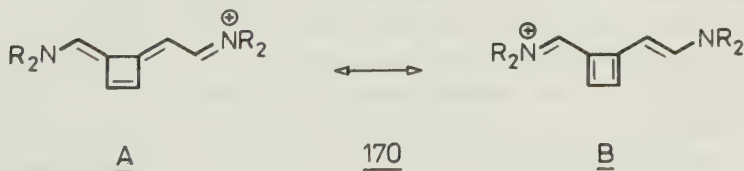
169



30

der Farbe zu einer neuen Serie cyclisch konjugierter Chromophore (neben dem Oxonol- und Merocyanintyp sei der Cyanintyp 30 hervorgehoben) gerechnet werden⁷.

Schnürt man ein Heptamethincyanin so ab, daß ein Vierring entsteht, erhält man für den bisher unbekannten Molekültyp 170



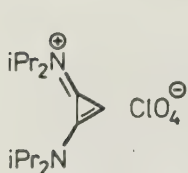
A

170

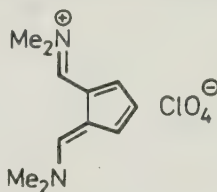
B

nach PPP-Rechnungen eine sehr langwellige Absorption ($\lambda_{\max} = 977 \text{ nm}$)⁵³. In der Grenzstruktur 170B erkennt man die Eingliederung eines antiaromatischen Cyclobutadienrings in die Cyaninkette. Dagegen stecken in den cyclisierten Cyaninsystemen 152,

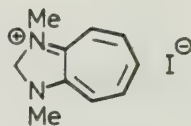
153 und 171¹⁷² die aromatischen Strukturen des Cyclopropenyl-Kations 152A, des Cyclopentadienyl-Anions 153A und des Tropy-



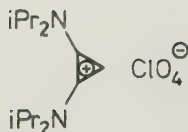
152



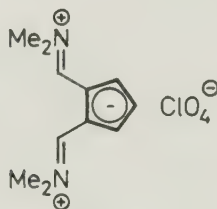
153



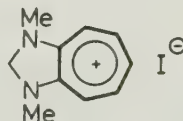
171



152A



153A



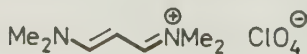
171A

$\lambda_{\max} < 260$

409

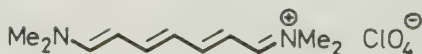
375 nm

liumions 171A. 152 ($\lambda_{\max} = 260 \text{ nm (CH}_2\text{Cl}_2)$)¹⁶⁵, 153 ($\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 409 \text{ nm (4.44) (CH}_2\text{Cl}_2)$)¹⁷³ und 171 ($\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 375 \text{ nm (3.55) (CH}_3\text{CN)}$)¹⁷² absorbieren wesentlich kürzerwellig als ihre offenkettigen Vergleichssysteme 127 ($\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 310 \text{ nm (4.74) (EtOH)}$)¹³¹ und 151 ($\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 519 \text{ nm (5.32) (CH}_2\text{Cl}_2)$)¹³¹. Dieser hypsochrome Effekt kann auf die Aromaten-



127

$\lambda_{\max}$ 310



151

519 nm

chromophore 152A, 153A und 171A zurückgeführt werden. In Analogie dazu könnte der bathochrome Effekt, der bei der Cyclisierung von Cyaninsystemen zu solchen Systemen mit einem antiaromatischen Ring wie in 30, 85 und 170 beobachtet bzw. vorausgesagt wird, auf den Antiaromatenchromophoren beruhen.

Das unterschiedliche Absorptionsverhalten von Cyaninsystemen, die in einen Ring eingegliedert sind, gegenüber offenkettigen Cyaninen mit jeweils gleicher Kettenlänge soll nun anhand ihrer Grenzorbitalenergien diskutiert werden.

O. Wennerström¹⁷⁴ stellte die HOMO-LUMO-Energiedifferenzen (nach HMO) $\Delta E_{\text{HO-LU}} = \epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}$ von neutralen $[4n+2]$ -, $[4n]$ -Annulenen und Polyenen in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Ring bzw. Kette dar und fand eine Abnahme der HOMO-LUMO-Energiedifferenz mit zunehmender Ringgröße bzw. Kettenlänge bei $[4n+2]$ -Annulenen und Polyenen und eine konstante HOMO-LUMO-Energiedifferenz ($\Delta E = 0$) bei $[4n]$ -Annulenen.

Bildet man die Differenzen der nach HMO berechneten HOMO-LUMO-Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{HO-LU}} = \epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}$ zwischen cyclischen und offenkettigen π -Elektronensystemen $\Delta\Delta E = \Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{cycl}} - \Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{acycl}}$, so erhält man für Hückel-Aromaten positive und für Hückel-Antiaromaten negative $\Delta\Delta E$ -Werte (s. Tab. 29). In Abbildung 21 sind die $\Delta\Delta E$ -Werte einiger Aromaten und Antiaromaten eingetragen. Deutlich ist zu sehen, daß der Betrag von $\Delta\Delta E$ mit zunehmender Ringgröße abnimmt. Definiert man den Betrag von $\Delta\Delta E$ als Maß für den Grad an Aromatizität bzw. Antiaromatizität, so ist mit zunehmender Ringgröße eine Abnahme der Aromatizität bzw. Antiaromatizität der betrachteten Systeme asymptotisch gegen Null festzustellen. Außerdem sind die $\Delta\Delta E$ -Werte von Fulven, Fulvalen, Azulen und Pentalen eingetragen. Als offenkettige Vergleichsverbindungen (durch einen Strich in den Formeln in Abb. 21 angezeigt) werden unverzweigte Polyene gewählt. Es erscheint als sinnvoll, solche Verbindungen, die weder einen ausgeprägten aromatischen noch antiaromatischen Charakter aufweisen (kleine $\Delta\Delta E$ -Beträge), als Nichtaromaten zu bezeichnen. Es gibt aber keine eindeutig festgelegten Intervallgrenzen $x < \Delta\Delta E < y$ für Nichtaromaten. Fulven kann wohl als Nichtaromat

Tabelle 29: HOMO-LUMO-Energiedifferenzen^{169,18} von cyclischen ($\Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{cycl}}$) und acyclischen ($\Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{acycl}}$) Verbindungen und $\Delta\Delta E$ -Werte ($\Delta\Delta E = \Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{cycl}} - \Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{acycl}}$)

Cyclische Verbindung	Acyclische Verbindung	$\Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{cycl}}$ [B]	$\Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{acycl}}$ [B]	$\Delta\Delta E$ [B]
C_3H_3^+	C_3H_3^+	3.000	1.414	1.586
$\text{C}_4\text{H}_4^{2+}$	$\text{C}_4\text{H}_6^{2+}$	2.000	1.000	1.000
C_5H_5^-	C_5H_7^-	2.236	1.000	1.236
C_6H_6	C_6H_8	2.000	0.890	1.110
C_7H_7^+	C_7H_9^+	1.692	0.765	0.927
[18]Annulen	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$	0.694	0.330	0.364
C_3H_3^-	C_3H_5	0	1.414	-1.414
C_4H_4	C_4H_6	0	1.236	-1.236
C_5H_5^+	C_5H_7^+	0	1.000	-1.000
$\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$	$\text{C}_6\text{H}_8^{2+}$	0	0.802	-0.802
C_7H_7^-	C_7H_9^-	0	0.765	-0.765
[20]Annulen	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$	0	0.299	-0.299
Pentafulven	Hexatrien	0.872	0.890	-0.018
Pentafulvalen	Decapentaen	0.364	0.569	-0.205
Azulen	Decapentaen	0.878	0.569	0.309
Pentalen	Octatetraen	0.471	0.695	-0.224
<u>152</u>	<u>127</u>	2.137	1.344	0.793
<u>170</u>	<u>151</u>	0.558	0.726	-0.168
<u>30</u>	<u>124</u>	0.259	0.943	-0.684
<u>153</u>	<u>151</u>	1.073	0.726	0.347
<u>172</u>	<u>151</u>	1.079	0.726	0.353
<u>171</u>	<u>151</u>	1.251	0.726	0.525
<u>74</u>	<u>168</u>	0.827	0.629	0.198
<u>75</u>	<u>160</u>	0.641	0.499	0.142
<u>76</u>	<u>162</u>	0.473	0.476	-0.003
	<u>163a</u>	0.473	0.377	0.096
	<u>163b</u>	0.473	0.583	-0.110
	<u>163c</u>	0.473	0.621	-0.148

Fortsetzung der Tabelle 29:

Cyclische Verbindung	Acyclische Verbindung	$\Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{cycl}}$ [B]	$\Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{acycl}}$ [B]	$\Delta\Delta E$ [B]
<u>173</u>	<u>174</u>	0.337	1.062	-0.725
<u>85</u>	<u>120</u>	0.476	1.031	-0.555
<u>96</u>	<u>156</u>	0.642	0.680	-0.038
	<u>157</u>	0.642	0.582	0.060
	<u>158a</u>	0.642	1.017	-0.375
	<u>158b</u>	0.642	0.330	0.312
	<u>158c</u>	0.642	0.457	0.185
<u>27</u>	<u>165</u>	0.785	1.393	-0.608
<u>24</u>	<u>166</u>	0.896	1.138	-0.242

angesehen werden.

In Abbildung 22 sind die $\Delta\Delta E$ -Werte einiger cyclischer Cyaninsysteme eingetragen. 152, 153, 171 und 172⁵³ (nicht bekannt)



sind erwartungsgemäß Aromaten, 30 und 170 dagegen Antiaromaten. 152, 153, 171 und 172 sind wesentlich schwächer aromatisch als die entsprechenden unsubstituierten Ringsysteme. Die im Vergleich zu 30 stärkere Abnahme der Antiaromatizität bei 170 könnte von der zusätzlichen Donor-Akzeptor-Substitution herühren.

In Abbildung 23 ist die Beeinflussung der Aromatizität und

Abbildung 21: ΔE -Werte einiger Hückel-Aromaten, -Antiaromaten und anderer π -Elektronensysteme

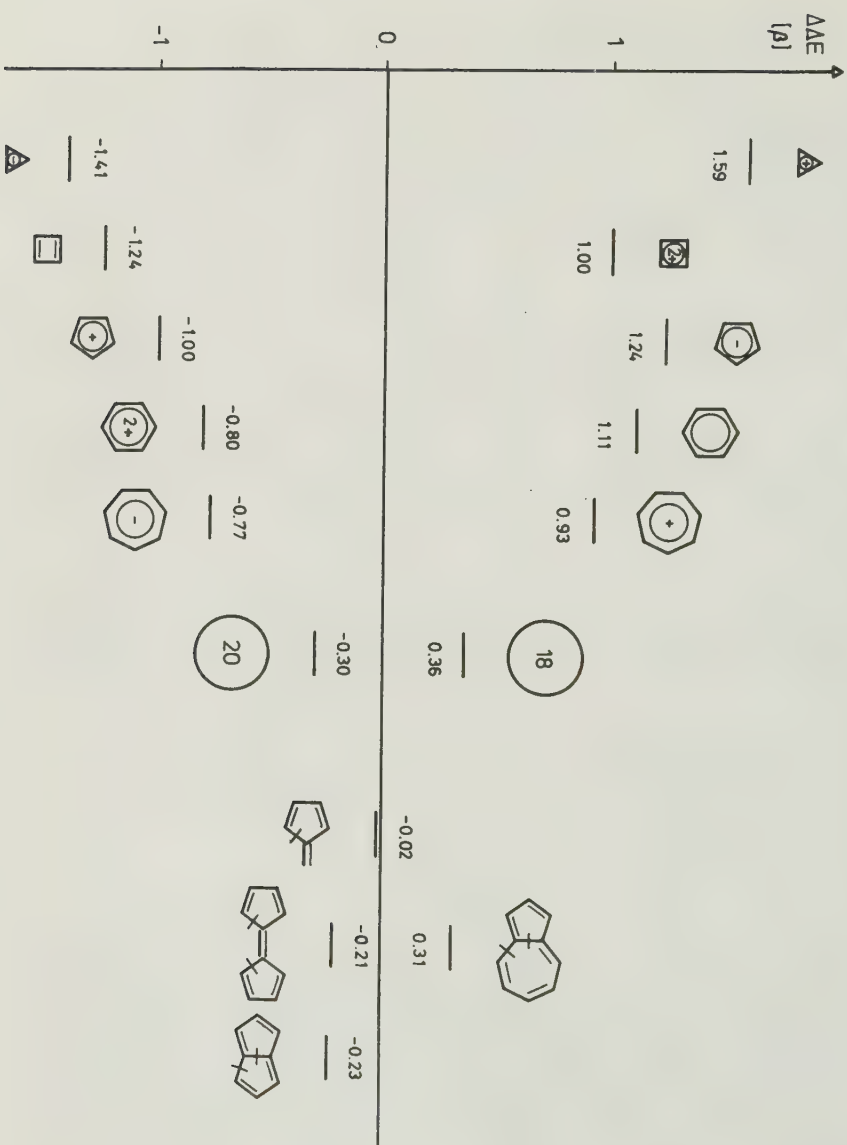
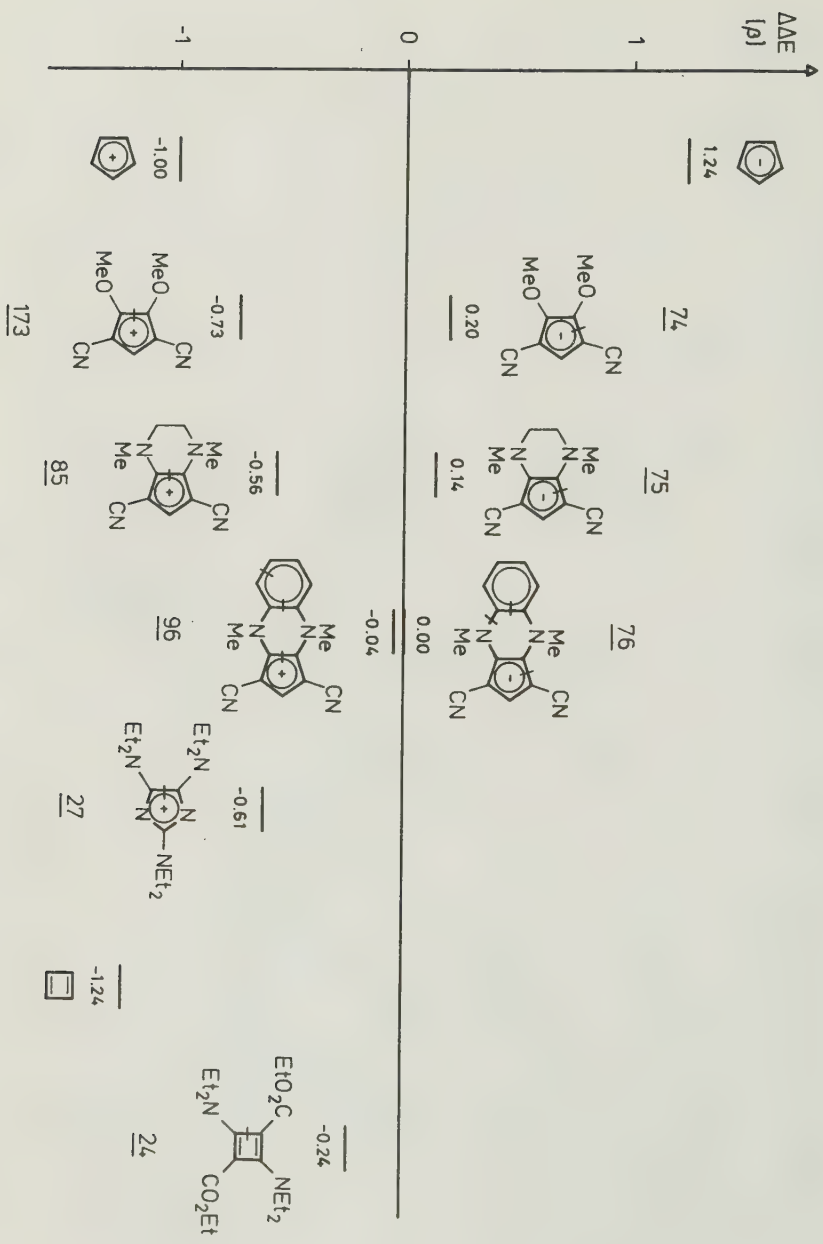
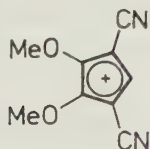


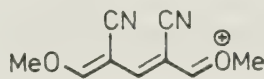
Abbildung 23: ΔE -Werte donor-akzeptor-substituierter Verbindungen
(unbekannte Verbindungen in Klammern)



Antiaromatizität durch Donor-Akzeptor-Substitution gezeigt. Die Cyclopentadienide 74 und 75 sind mit den offenkettigen Verbindungen 168 und 160 verglichen. Die $\Delta\Delta E$ -Werte dieser Cyclopentadienide sind sehr viel kleiner als der Wert von Cyclopentadienid. Das bedeutet eine starke Abnahme der Aromatizität in 74 und 75. Sie müssen als schwach aromatische Verbindungen angesehen werden oder, wenn man so wie bei Abbildung 21 (Fulven) argumentiert, als Nichtaromaten. Ein Vergleich zwischen 74 und 75 zeigt, daß die Aromatizität um so stärker abnimmt, je ausgeprägter die Donor-Akzeptor-Substitution ist. Vergleicht man 76 mit der offenkettigen Verbindung 162, so ist 76 ($\Delta\Delta E = 0.00 \beta$) als Nichtaromat anzusehen (Planarität von 76 vorausgesetzt). Die $\Delta\Delta E$ -Werte von 76 bezüglich der "offenkettigen" Systeme 163a-c sind dem Betrage nach klein (s. Tab. 29). Das Verschwinden der Aromatizität in 76 könnte von dem Einfluß des antiaromatischen 16π -Elektronenperimeters herrühren. Das Cyclopentadienyl-Kation 85 ist deutlich schwächer antiaromatisch als das Cyclopentadienyl-Kation selbst. Das bisher noch nicht hergestellte Cyclopentadienyl-Kation 173 (acyclische Verbindung: 174)



173



174

ist antiaromatischer als 85. 96 ist gegenüber den offenkettigen Verbindungen 156 und 157 ein Nichtaromat ($\Delta\Delta E = -0.04$ bzw. $\Delta\Delta E = 0.06$). Die Einführung der transannularen Bindung zwischen C-3a und C-9a in 158a zu 96 ist mit einer Verstärkung des antiaromatischen Charakters verbunden ($\Delta\Delta E = -0.38$). Umgekehrt nimmt beim Übergang von 158b (Bildung des Benzolrings) und von 158c (Bildung des 14π -Perimeters) zu 96 ($\Delta\Delta E = 0.31$ und $\Delta\Delta E = 0.19$) die Aromatizität zu (s. auch Tab. 29). Das 2,4,5-Tris(diethyl-

amino)-1,3-diazacyclopentadienylium-tetrafluoroborat (27) ist wie 85 ein Antiaromat. Auch im Cyclobutadiensystem bewirken Donor- und Akzeptorreste eine starke Abnahme der Antiaromatizität (s. Abb. 23).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß eine Donor-Akzeptor-Substitution sowohl die Aromatizität als auch die Antiaromatizität abschwächt.

Die oben dargestellte Klassifizierung von Aromaten und Antiaromaten anhand der $\Delta\Delta E$ -Werte hat gegenüber der Resonanzenergiemethode den Vorteil, mit dem reaktiven Verhalten der Verbindungen übereinzustimmen. Aromatizität und Antiaromatizität werden in diesem Sinne nicht im Hinblick auf thermodynamische Stabilität (näherungsweise durch die π -Bindungsenergie beschrieben) von planaren, cyclisch konjugierten π -Elektronensystemen diskutiert, sondern vielmehr im Hinblick auf die kinetische Stabilität. Aromaten sollten im Vergleich zu ihren offenkettigen Systemen gegenüber Elektrophilen und Nukleophilen weniger reaktiv sein, weil sie ein energetisch tieferliegendes HOMO und ein energetisch höherliegendes LUMO haben. Antiaromaten hingegen sollten im Vergleich zu ihren offenkettigen Verbindungen gegenüber Elektrophilen (energetisch höherliegendes HOMO) und Nukleophilen (energetisch tieferliegendes LUMO) reaktiver sein.

2.5.5. Zusammenfassung

85 ist als antiaromatisches Cyclopentadienyliumsalz anzusehen. Die Donor- und Akzeptorreste schwächen den antiaromatischen Charakter ($\Delta\Delta E$ -Wert) ab. 85 dürfte aufgrund von theoretischen Untersuchungen^{39,159} bei $(4n)\pi$ -Elektronensystemen eine schwach paratrope Verbindung sein (Ringstromeffekt). Die Resonanzenergie erscheint als unzulängliches Maß für Aromatizität bzw. Antiaromatizität, weil die damit getroffene Klassifizierung nach Aromaten und Antiaromaten in vielen Fällen nicht mit experimentellen Befunden übereinstimmt. Dagegen bietet sich die Differenz zwischen den HOMO-LUMO-Energiedifferenzen von cyclischer und

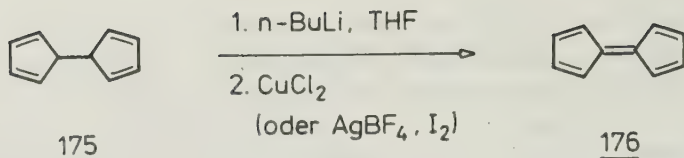
offenkettiger Verbindung (ΔE) als Maß für die Aromatizität bzw. die Antiaromatizität an. Sie könnte dem experimentell arbeitenden Chemiker helfen, die Reaktivität einer cyclischen Verbindung gegenüber einer offenkettigen Vergleichsverbindung abzuschätzen. Insbesondere auch deswegen, weil eine lokale Aromatizität¹⁷⁵ bzw. Antiaromatizität angegeben werden kann wie das Beispiel 96 zeigt. 96 ist ein Nichtaromat mit lokaler Antiaromatizität im Fünfring. Der Ringstromeffekt als qualitatives Maß für die Aromatizität bzw. die Antiaromatizität versagt offensichtlich bei 96 (diatrop!). Er "übersieht" die lokale Antiaromatizität im Fünfring von 96, die entscheidend das chemische Verhalten von 96 bestimmt. Es sei darauf hingewiesen, daß die Reaktivität einer cyclischen Verbindung auch von der Ringspannung und der Ladungsdichteverteilung abhängt. Die Kaliumcyclopentadienide 74 und 75 sind aufgrund der ΔE -Werte schwach aromatische oder nichtaromatische Verbindungen, was mit ihrem chemischen Verhalten übereinstimmt. 76 ist nach dem ΔE -Wert ein Nichtaromat.

3. Donor-akzeptor-substituierte Fulvene und (Hetero)fulvalene

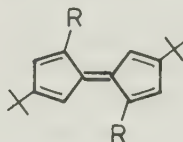
3.1. Das erste charakterisierte donor-akzeptor-substituierte Pentafulvalen

3.1.1. Literaturübersicht

Fulvalene¹⁷⁶ sind cyclisch gekreuzt konjugierte Verbindungen, bei denen zwei vollkonjugierte Ringe mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft sind. Die Verknüpfung zweier Fünfringe führt so zum Pentafulvalen (176), das oft einfach als Fulvalen bezeichnet wird. Die Fulvalene gehören zu den Nichtaromaten¹⁷⁷. Der Grundkörper 176¹¹⁰ ist aus Bi-2,4-cyclopentadienyl (175) (s. auch unter 2.1.4.2) in zwei Reaktionsschritten in Lösung hergestellt



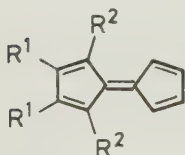
worden und ist nur unterhalb von -78°C stabil (oberhalb von -30°C erfolgt Dimerisierung und Polymerisierung). t-Butylreste stabilisieren das Fulvalen. 177a, b¹⁷⁸ sind kristalline,



177a: R = H

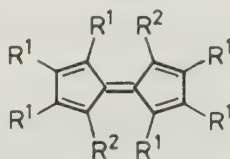
177b: R = t-Bu

tiefrote Verbindungen (177a ist einige Tage bei Raumtemperatur stabil). Außerdem sind die Phenylfulvalene 178a¹⁷⁹, 178b und 179a¹⁷⁶, die Perhalogenfulvalene 179b und 179c¹⁸⁰ sowie benzaniellierte Fulvalene¹⁷⁶ synthetisiert worden.



178a: R¹ = Ph, R² = H

178b: R¹ = R² = Ph



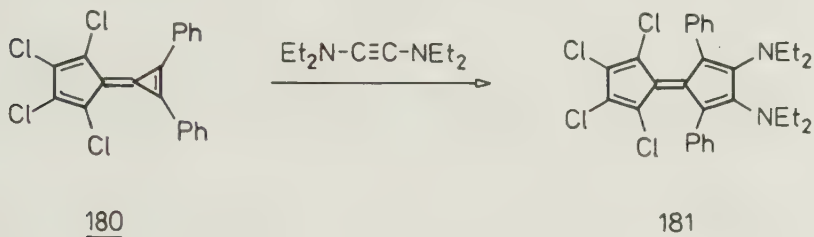
179a: R¹ = Ph, R² = H

179b: R¹ = R² = Cl

179c: R¹ = R² = Br

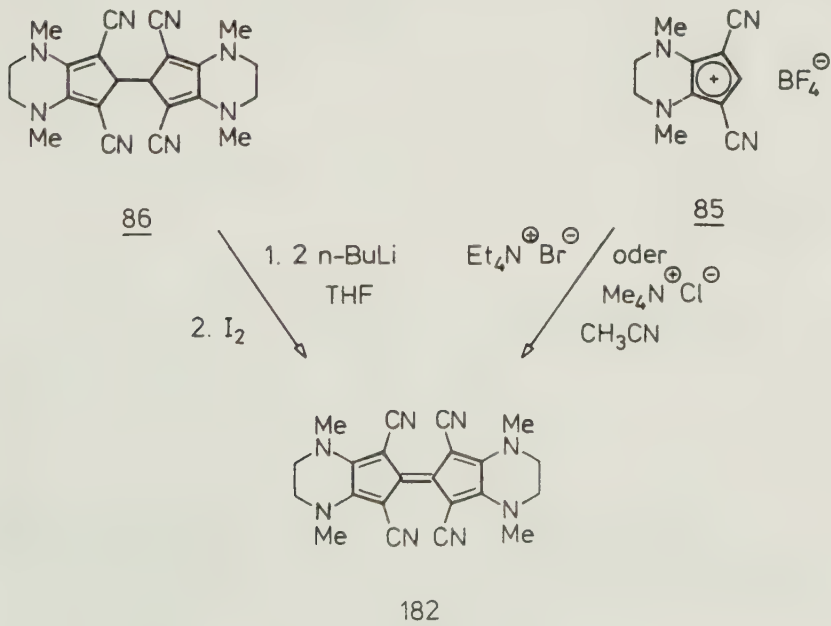
Donor- und Akzeptorreste sollten ebenfalls Fulvalene stabilisieren. Das Fulvalen 181¹⁸¹, das bei der Umsetzung des Calicens

180 mit 1,2-Bis(diethylamino)ethin entsteht, trägt Donor- und Akzeptorreste. Es ist jedoch ohne Angabe von Daten beschrieben.

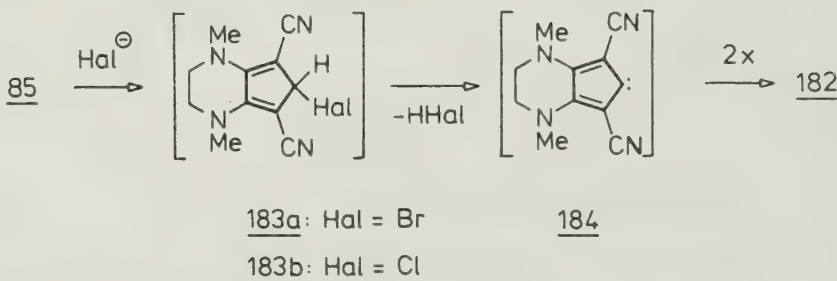


3.1.2. Herstellung des Fulvalens 182

Analog zur Herstellung der Fulvalene 176¹¹⁰ und 177a,b¹⁷⁸ kann auch das donor-akzeptor-substituierte Fulvalen 182 aus 86



synthetisiert werden (66% Ausbeute). Eine andere Herstellungsmethode geht vom Cyclopentadienylsulfoniumsalz 85 aus, das mit Tetramethylammoniumchlorid oder besser mit Tetraethylammoniumbromid (das Iodid bewirkt Reduktion zu 86 (s. unter 2.2.4.2)) bei Raumtemperatur dimerisiert (76% Ausbeute). Die Bildung von 182 erscheint als plausibel, wenn man zunächst die Bildung des Halogencyclopentadiens 183, α -Eliminierung aus 183 zum Carben 184



und dann dessen Dimerisierung zu 182 annimmt. Die Herstellung von 183a,b durch Bromierung bzw. Chlorierung des Cyclopentadiens 63c gelang nicht (s. unter 4.2). 182 entsteht auch beim Schmelzen von 63c (248 °C), was dünnschichtchromatographisch nachgewiesen wurde.

Das Fulvalen 182 ist schwerlöslich und kristallisiert in grünglänzenden Prismen (rote Lösungsfarbe), die bei 317-318 °C schmelzen.

3.1.3. Spektroskopische Daten von 182

Die spektroskopischen Daten von 182 sind in Tabelle 30 enthalten.

IR-Spektrum

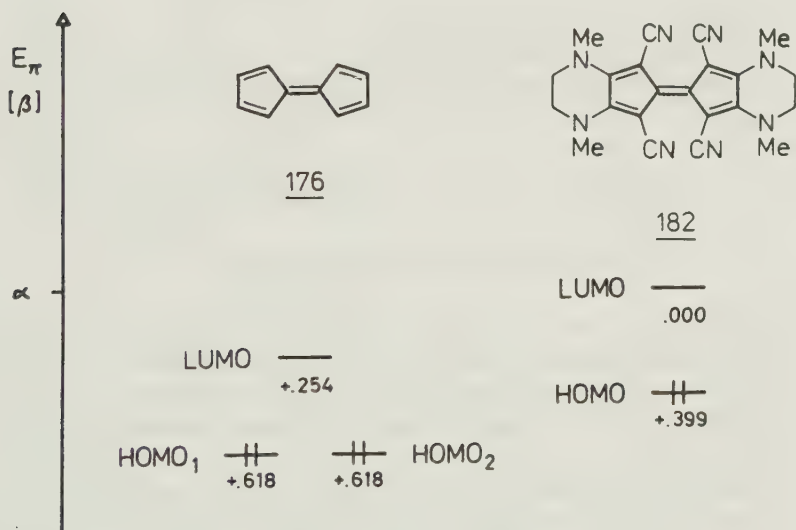
Im IR-Spektrum von 182 erscheint die Cyanbande ($\nu = 2193 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber der im Spektrum des Dihydrofulvalens 86 zu größeren Wellenzahlen verschoben.

UV/VIS-Spektrum

Das längstwellige Absorptionsmaximum von 182 ($\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 520 nm (4.47) (CH_3CN)) ist gegenüber dem der Fulvalene 176 ($\lambda_{\max}$ = 416 nm (Hexan))¹¹⁰ und 177b ($\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 478 nm (2.90))¹⁷⁸ rotverschoben.

In Abbildung 24 erkennt man, daß das tiefliegende LUMO (es liegt im bindenden (!) Bereich; vgl. LUMO von 85, Abb. 20) des Fulvalens (176)¹⁶⁹ beim Übergang zum donor-akzeptor-substituierten Fulvalen 182¹⁸ angehoben wird (nichtbindendes Orbital). Das HOMO von 182 liegt energetisch höher als das von 176 und ist, anders als bei 176, nicht entartet.

Abbildung 24: Eigenwerte (HMO) der Grenzorbitale der Fulvalene 176 und 182 ($\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 1.5 \text{ B}$, $\alpha_{\text{N}}(\text{C}\equiv\text{N}) = \alpha_{\text{C}} + 1.0 \text{ B}$, $\text{B}_{\text{CC}} = \text{B}_{\text{CN}}$)



¹H-NMR-Spektrum

Die Signale der Methyl- und Methylenprotonen von 182 sind im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von 86 um 0.1-0.2 ppm

tieffeldverschoben.

Tabelle 30: Spektroskopische Daten von 182

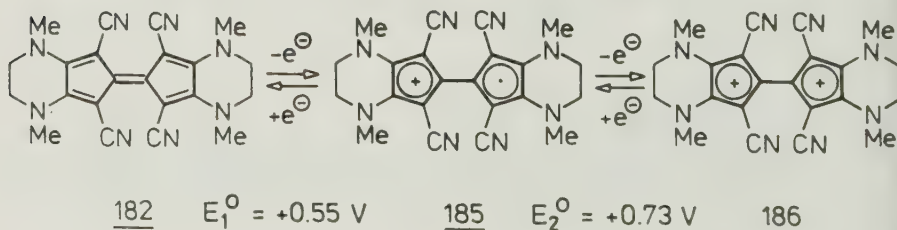
Verb.	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>182</u>	2193 s (C≡N) 1570 s (C=C)	(CH ₃ CN) (DMF) 520 (4.47) 527 (4.46) 265 s (3.94) 269 (3.88) 230 (4.44)
	¹ H-NMR ([D ₆]DMSO) δ [ppm]	
	3.30 (s; 12H, NCH ₃) 3.45 (s; 8H, NCH ₂)	

3.1.4. Reduktion und Oxidation des Fulvalens 182

3.1.4.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

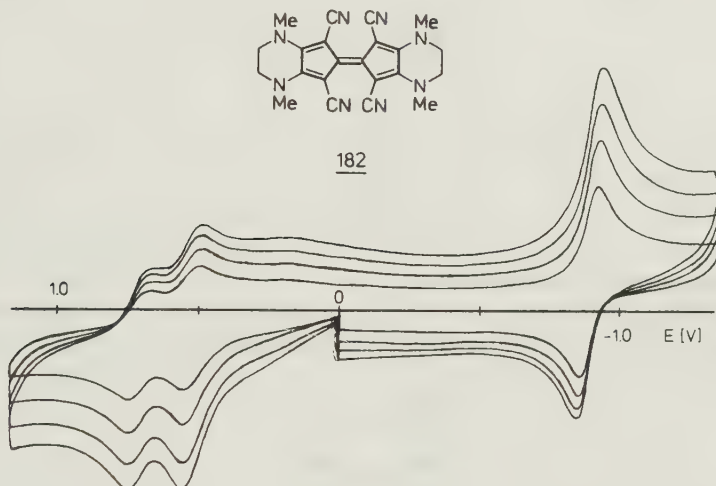
Die cyclovoltammetrischen Messungen¹⁰⁹ wurden wie unter 2.2.4.1 beschrieben durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm von 182 (Abb. 25) zeigt dessen Oxidation und Reduktion.

Bei der Oxidation treten zwei reversible Redoxübergänge bei

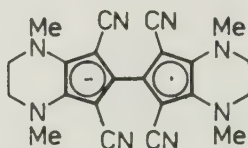
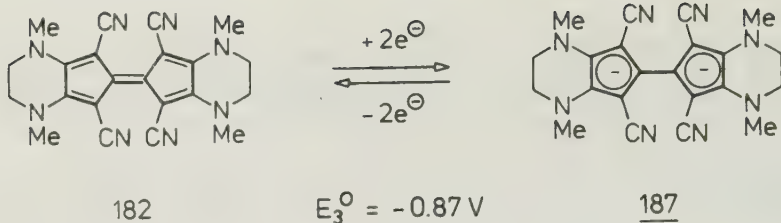


$E_1^0 = +0.55 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$ und $E_2^0 = +0.73 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$ auf. Das Redoxpotential E_1^0 ist auf die Bildung des Radikalkations 185, E_2^0 auf die Entstehung des Dikations 186 zurückzuführen. 186 besteht aus zwei formal antiaromatischen Fünfringen.

Abbildung 25: Cyclovoltammogramm von 182 in Acetonitril vs. Ag/AgCl/3 M NaCl; ca. 10^{-3} M 182, 0.1 M KPF₆; $v = 150, 250, 350, 450 \text{ mV/s}$



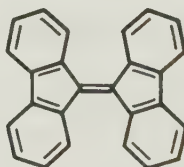
Bei der Reduktion von 182 beobachtet man im Cyclovoltammogramm eine reversible Welle mit einem Redoxpotential von $E_3^0 = -0.87 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$. Die kathodischen und anodischen Spitzenströme dieser Welle sind ungefähr doppelt so groß wie die der Wellen bei der Oxidation, weswegen auf eine "Zweielektronen"-Reduktion geschlossen werden kann. Es ist also die Bildung des Dianions 187 anzunehmen, das zwei aromatische Fünfringe enthält. Die "Zweielektronen"-Reduktion von 182 zu 187 zeigt, daß das wahrscheinlich intermediär gebildete Radikalanion 188 gegenüber seinen Disproportionierungsprodukten 182 und 187 destabilisiert



188

ist (vgl. die Diskussion über die capto-dative Radikalstabilisierung in der Einleitung).

Im Gegensatz dazu steht die große Stabilität des Radikalanions von Bi-fluoren-9-yliden (189)¹⁸². Die Redoxpotentiale von 189



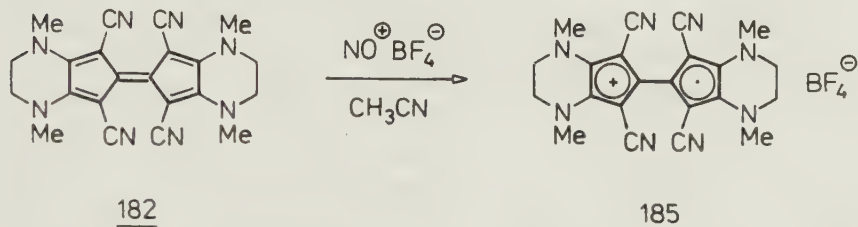
189

($E_1^0 = -1.20 \text{ V}$, $E_2^0 = -1.63 \text{ V}$; $K_{\text{SEM}} = 2.1 \cdot 10^7$, zur Definition s. unter 3.3.4.1) wurden polarographisch (0.1 M $\text{Et}_4\text{NClO}_4/\text{DMSO}$ vs. SCE) gemessen.

Das Dilithiumsalz von 187 muß als Reaktionsprodukt bei der Deprotonierung von 86 mit n-Butyllithium (s. unter 3.1.2) angenommen werden. Das entsprechende Dianion des Fulvalens (176) wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen.

3.1.4.2. Oxidation von 182 zum Radikalkationsalz 185

Das Fulvalen 182 reagiert mit einem Moläquivalent Nitrosyl-tetrafluoroborat in Acetonitril zum Radikalkationsalz 185.



185 fällt als dunkelgrünes, metallisch schimmerndes mikrokristallines Pulver an (60% Ausbeute), das sich in Trifluoressigsäure mit rotbrauner Farbe löst. 185 ist das erste Fulvalenradikalkationsalz.

Das kurzzeitige Auftreten einer blauen Lösungsfarbe unmittelbar nach Zugabe von 182 zur Nitrosyl-tetrafluoroboratlösung deutet auf eine zunächst stattfindende Oxidation bis zur Dikation 186 hin, das dann mit der Ausgangsverbindung 182 zum Radikalkation 185 komproportioniert.

3.1.4.3. Spektroskopische Daten von 185

Die spektroskopischen Daten von 185 sind in Tabelle 31 enthalten.

IR-Spektrum

Im IR-Spektrum von 185 tritt eine Cyanbande bei 2198 cm^{-1} auf.

UV/VIS-Spektrum

185 zeigt die für Radikale typische langwellige Absorption mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 879 \text{ nm} (3.99) (\text{CF}_3\text{COOH})$.

Tabelle 31: Spektroskopische Daten von 185

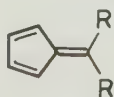
Verb.	IR (Nujol) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CF_3COOH) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>185</u>	2198 s (C $\equiv$ N)	879 (3.99)
	1579 s	478 (4.60)
	1406 m	446 (4.35)
	1343 s	415 s (4.06)
	1112 m	303 (4.06)
	1090 m (BF_4)	250 (4.56)
	1065 m	
	906 m	

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnten wegen des Radikalcharakters von 185 nicht erhalten werden.

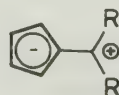
3.2. Donor-akzeptor-substituierte Pentafulvene

3.2.1. Allgemeines

Pentafulvene^{183,176}, auch einfach Fulvene genannt, sind gekreuzt konjugierte Systeme, die zu Benzol und seinen Derivaten strukturisomer sind. Wie die Fulvalene werden sie als Nichtaromaten angesehen³⁴. Der Bindungszustand der Fulvene kann durch die kovalente Struktur 190A und die dipolare Struktur 190B beschrieben werden. Der Anteil der dipolaren Struktur 190B am



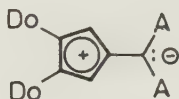
190A



190B

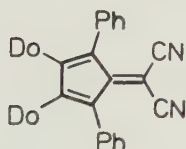
Grundzustand wird aufgrund von Dipolmomentmessungen für $R = \text{Alkyl}$ auf 5-10%¹⁸⁴ und für $R = \text{NMe}_2$ ¹⁸⁵ auf 50% geschätzt.

Fulvene mit Akzeptorresten (z. B. Cyanreste) am exocyclischen C-Atom und Donorgruppen am Ring sind umgepolt. Mit steigender Anzahl von Donorresten kommt der dipolaren Struktur 191 zune-



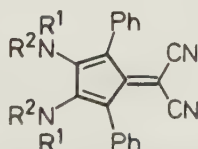
191

mende Bedeutung zur Beschreibung des Grundzustands zu. Beispiele dieses Typs sind die Fulvene 192¹⁸⁶, 193a^{186b} und 193b⁵².



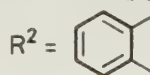
192

$\text{Do} = \text{OR}, \text{NR}_2$

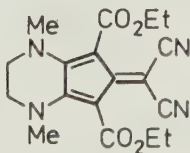


193a: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$

193b: $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_2-$

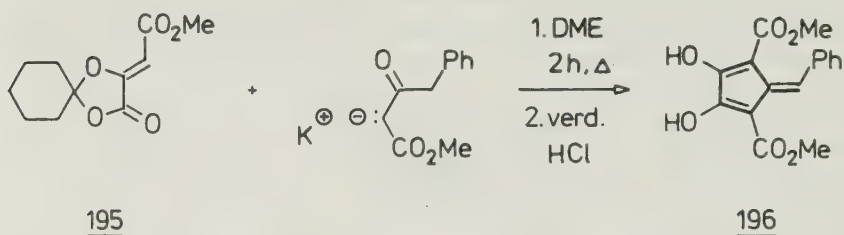


Ein umgepoltes Fulven mit ausgeprägten Donor- und Akzeptorresten am Ring ist 194¹¹³. Umgepolte Fulvene gibt es auch in



194

der Reihe der 1-Aza- und 1,3-Diazafulvene^{49,187}. Erwähnt sei noch das 6-Arylfulven 196¹²³, das aus dem Dioxolanon 195 und



dem Kaliumsalz des 4-Phenyl-acetessigsäuremethylesters hergestellt wurde (10% Ausbeute).

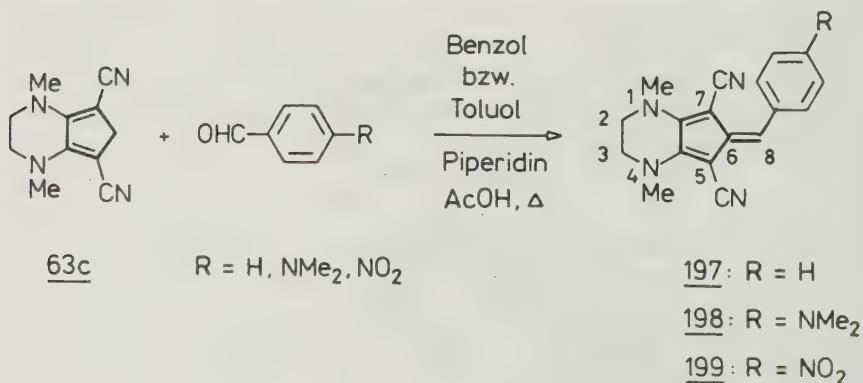
Am Ring donor-akzeptor-substituierte Fulvene mit Donorresten am exocyclischen C-Atom sind noch nicht bekannt.

3.2.2. Umsetzungen von 63c mit Benzaldehyden

3.2.2.1. Herstellung von 6-Arylfulvenen

Die Herstellung von Fulvenen geht auf J. Thiele (1900) zurück, der Cyclopentadien mit Aldehyden kondensierte¹⁸³.

Setzt man das Cyclopentadien 63c mit Benzaldehyd, 4-Dimethyl-amino-benzaldehyd und 4-Nitro-benzaldehyd in Benzol bzw. Toluol



um, so werden in einer Knoevenagel-Kondensation die stabilen 6-Arylfulvene 197, 198 und 199 gebildet. 197 erhält man als orangegelbe Nadeln (51% Ausbeute), 198 bildet orangerote Nadeln (38% Ausbeute), und 199 fällt als orangerotes Pulver (22% Ausbeute) an.

3.2.2.2. Spektroskopische Daten von 197, 198 und 199

Die spektroskopischen Daten von 197, 198 und 199 sind in Tabelle 32 zusammengefaßt.

IR-Spektren

Die Lage der Cyanbande ($\nu = 2186\text{--}2189\text{ cm}^{-1}$) ist weitgehend unabhängig vom Substituenten am Phenylrest wie die Spektren von 197, 198 und 199 zeigen.

Tabelle 32: Spektroskopische Daten von 197, 198 und 199

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>197</u>	2186 s (C $\equiv$ N) 1629 m (C=C) 1603 m (C=C) 1587 s (C=C) 1421 s 1363 s	430 S (3.50) 378 (4.49) 258 S (4.10) 223 (4.40) 210 (4.36)
<u>198</u>	2189 s (C $\equiv$ N) 1587 s (C=C) 1521 m (C=C) 1358 s	449 (4.47) 329 (3.98) 323 (3.97) 260 S (4.12) 228 (4.42) 202 (4.44)

Fortsetzung der Tabelle 32:

Verb.	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)
<u>199</u>	2189 s (C≡N) 1633 m (C=C) 1598 s (C=C) 1577 s (C=C) 1512 s (C=C) 1419 s 1365 s 1335 s	(CH ₃ CN) (Toluol) 540 s (2.31) 409 (4.49) 401 (4.52) 359 s (4.01) 260 s (4.11) 225 (4.47)
	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]	¹³ C-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]
<u>197</u>	3.33 (s; { 10H, N-1-CH ₃ , 2-H ₂ }) 3.35 (s; { N-4-CH ₃ , 3-H ₂ }) 6.85 (s; 1H, 8-H) 7.28 (mc; 5H, Phenyl-H)	39.80 (q; { N-1-CH ₃ }) 40.04 (q; { N-4-CH ₃ }) 48.67 (t; { C-2, C-3 }) 49.40 (t; { C-2, C-3 }) 73.39 (s; { C-5, C-7 }) 79.12 (s; { C-5, C-7 }) 117.10 (s; { C-5-C=N }) 117.88 (s; { C-7-C=N }) 124.15 (d; C-8) 127.73 (d; o-Phenyl-C) 127.97 (d; p-Phenyl-C) 130.49 (d; m-Phenyl-C) 134.97 (s; C-6 ^a) 135.39 (s; i-Phenyl-C ^a) 147.05 (s; { C-4a, C-7a }) 151.87 (s; { C-4a, C-7a })

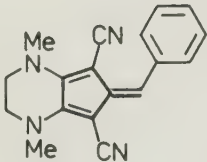
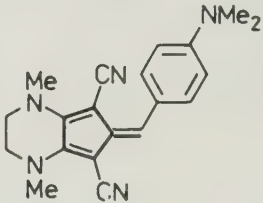
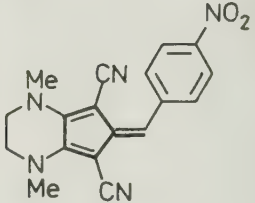
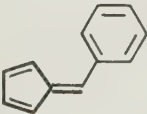
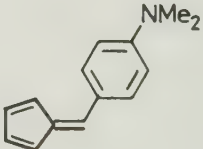
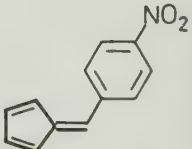
Fortsetzung der Tabelle 32:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]
<u>198</u>	2.96 (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 3.28 (s; {10H, $\text{N}-1-\text{CH}_3$, $2-\text{H}_2$ }) 3.35 (s; { $\text{N}-4-\text{CH}_3$, $3-\text{H}_2$ }) 6.63 (d, $\underline{J}=9$ Hz; 2H, m-Aryl-H) 6.78 (s; 1H, 8-H) 7.35 (d, $\underline{J}=9$ Hz; 2H, o-Aryl-H)	39.71 (q; { $\text{N}-1-\text{CH}_3$ }) 39.95 (q; { $\text{N}-4-\text{CH}_3$ }) 40.19 (q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 48.67 (t; {C-2, C-3}) 49.43 (t; { $\text{C}-5$, C-7}) 73.42 (s; {C-5, C-7}) 79.87 (s; { $\text{C}-5$, C-7}) 111.34 (d; m-Aryl-C) 117.55 (s; {C-5-C $\equiv$ N}) 118.88 (s; {C-7-C $\equiv$ N}) 123.14 (s; i-Aryl-C ^a) 125.25 (d; C-8) 132.27 ^b (d; o-Aryl-C) 132.27 ^b (s; C-6 ^a) 145.84 (s; {C-4a, C-7a}) 150.14 (s; {p-Aryl-C}) 151.14 (s; { $\text{C}-4\text{a}$, C-7a})
<u>199</u>	3.38 (s; {10H, $\text{N}-1-\text{CH}_3$, $2-\text{H}_2$ }) 3.40 (s; { $\text{N}-4-\text{CH}_3$, $3-\text{H}_2$ }) 6.75 (s; 1H, 8-H) 7.48 (d, $\underline{J}=9$ Hz; 2H, o-Aryl-H) 8.11 (d, $\underline{J}=9$ Hz; 2H, m-Aryl-H)	—
a) Zuordnung unsicher b) Signale fallen im spin-spin-entkoppelten Spektrum zusammen		

UV/VIS-Spektren

Die Elektronenspektren von 6-Arylfulvenen zeigen im allgemeinen drei Banden^{183,188}. Zwei von diesen sind von hoher Inten-

Tabelle 33: Längstwellige Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ))
von 6-Arylfulvenen

 <u>197</u> 430 s (3.50) 378 (4.49) (CH₃CN)	 <u>198</u> 449 (4.47) (CH₃CN)	 <u>199</u> 540 s (2.31) 409 (4.49) 401 (4.52) (CH₃CN) (Toluol)
 <u>200</u> 380 (2.45) 310 (4.40) (C₆H₁₂)	 <u>201</u> 390 (4.52) (n-Heptan)	 <u>202</u> 334 (4.30) (MeOH)

sität und erscheinen bei 230-270 nm und bei 290-360 nm, die dritte Bande ist schwach (oft als Schulter zu sehen) und erscheint bei 370-450 nm.

Die am Ring substituierten 6-Arylfulvene 197, 198 und 199 zeigen in ihren Spektren mehrere intensive Banden. Der Dimethylaminorest in 198 ($\lambda_{\max} = 449$ nm (CH_3CN)) bewirkt die stärkste Rotverschiebung der längstwelligen, intensiven Bande. Eine langwellige schwache Bande ist im Spektrum von 198 nicht zu erkennen. Sie dürfte durch den Ausläufer der intensiven Bande verdeckt sein. In den Spektren von 197 ($\lambda_{\max} = 430$ S, 378 nm (CH_3CN)) und 199 ($\lambda_{\max} = 540$ S, 401 nm (Toluol)) erscheinen schwache Banden als Schultern im langwelligen Teil. Das Elektronenspektrum des umgepolten Fulvens 194¹¹³ (s. unter 3.2.1) zeigt ebenfalls eine schwache langwellige Bande als Schulter ($\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 589 S (2.65), 495 (3.76), 473 (3.76), 413 S (4.37), 395 nm (4.47) (CHCl_3)).

Die donor-akzeptor-substituierten 6-Arylfulvene 197, 198 und 199 absorbieren um 60-75 nm längerwellig als die 6-Arylfulvene 200¹⁸⁹, 201¹⁹⁰ und 202¹⁸³ (s. Tab. 33). Das Spektrum des Fulvens 196¹²³ (s. unter 3.2.2.1) zeigt eine intensive Bande bei $\lambda_{\max} = 268$ nm und eine schwache bei $\lambda_{\max} = 364$ nm (Methanol).

¹H-NMR-Spektren

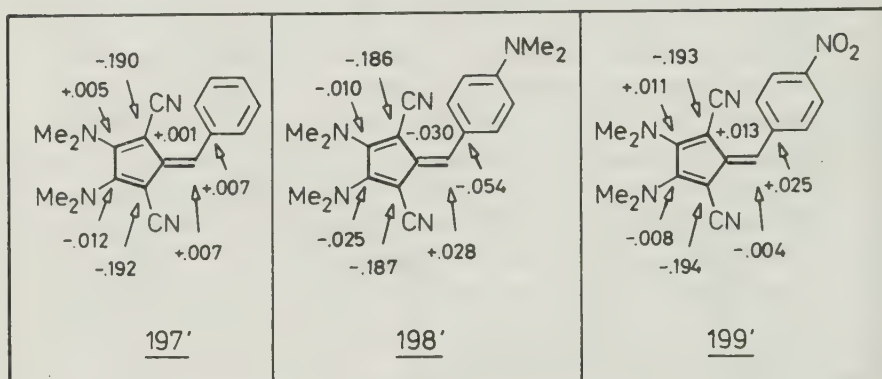
Die chemischen Verschiebungen der exocyclischen Protonen von 197 ($\delta = 6.85$), 198 ($\delta = 6.78$) und 199 ($\delta = 6.75$) unterscheiden sich nur wenig. Die exocyclischen Protonen von 200¹⁸⁹ ($\delta = 7.14$ (CDCl_3)) und 196¹²³ ($\delta = 7.45$ (CDCl_3)) sind gegenüber denen von 197, 198 und 199 entschirmt.

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Werte von 197 und 198 unterscheiden sich nur geringfügig (abgesehen von denen der Phenyl-C-Atome), was als Folge einer unterbrochenen Konjugation infolge des aus der Fünfringebene herausgedrehten Phenylrings interpretiert werden könnte. PPP-Rechnungen¹⁸ von 197', 198' und 199' zeigen, daß sich die π -Nettoladungen an den entsprechenden Fünfring-C-Atomen

auch bei angenommener Planarität der Moleküle nur geringfügig unterscheiden (s. Tab. 34). Daraus folgt, daß nicht notwendiger-

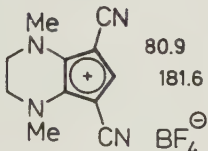
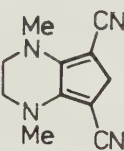
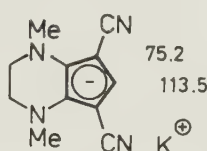
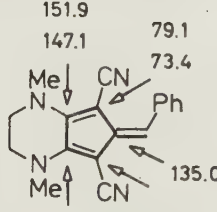
Tabelle 34: π -Nettoladungen von 197', 198' und 199' nach PPP¹⁸

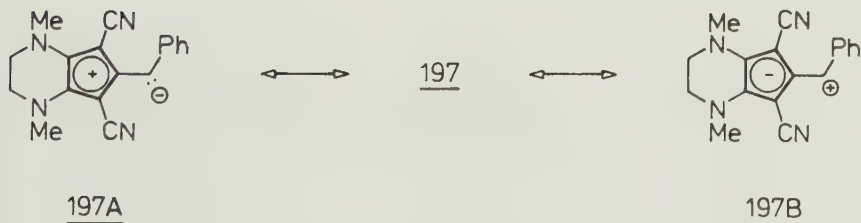


weise eine Unterbrechung der Konjugation zwischen den Ringen angenommen werden muß. Auch erscheint ein Herausdrehen des Phenylrings aus der Fünfringebene um 30–45° als ausreichend, um der sterischen Hinderung auszuweichen, was aber noch keine Unterbrechung der Konjugation bedeuten würde. Die paarweise auftretenden ¹³C-NMR-Signale können den jeweiligen Fünfring-C-Atomen von 197 und 198 nicht zugeordnet werden. Die Zuordnung der C-Atome des Dimethylaminorestes von 198 erfolgt aufgrund der höheren Signalintensität verglichen mit den Intensitäten der N-Methylsignale.

Vergleicht man die ¹³C-NMR-Werte der Fünfring-C-Atome von 197 mit denen der Fünfring-C-Atome des Cyclopentadiens 63c, des Kaliumcyclopentadienids 75 und des Cyclopentadienylum-salzes 85 (s. Tab. 35), muß man zu dem Schluß kommen, daß den dipolaren Grenzstrukturen 197A und 197B kein großer Anteil am Grundzustand zukommt.

Tabelle 35: ^{13}C -Chemische Verschiebungen der Fünfring-C-Atome von 63c, 75, 85 und 197

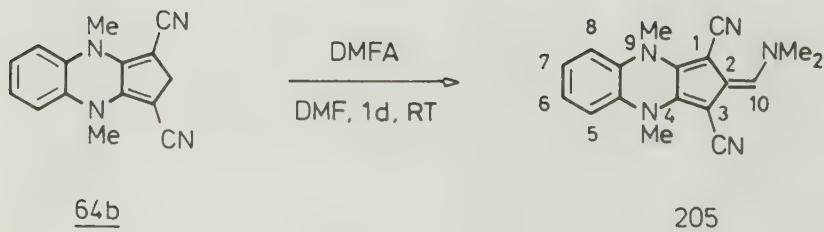
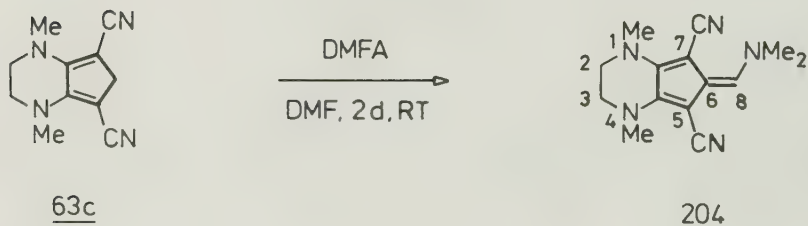
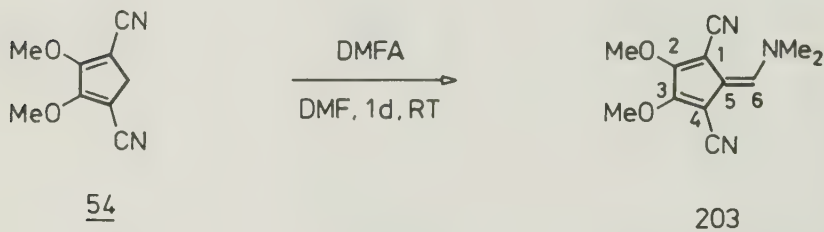
159.7 80.9 181.6  <u>85</u> ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$)	150.0 75.7 38.0  <u>63c</u> (CDCl_3)	125.3 75.2 113.5  <u>75</u> ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)
151.9 147.1 79.1 73.4 135.0  <u>197</u> (CDCl_3)		



3.2.3. Umsetzungen von 54, 63c und 64b mit Dimethylformamid-diethylacetal

3.2.3.1. Herstellung von 6-Dimethylaminofulvenen

Cyclopentadien reagiert mit Dimethylformamiddiethylacetal (DMFA) zum 6-Dimethylaminofulven¹⁹¹. Genauso lassen sich auch die donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadiene 54, 63c und 64b mit DMFA zu den 6-Dimethylaminofulvenen 203, 204 und 205 umsetzen.



Von 203 wurden zwei Modifikationen (die ^1H -NMR-Spektren sind identisch) in einer Ausbeute von 30-39% isoliert. Die eine kristallisiert in ockergelben Nadeln (Schmp. 120-122 °C), die andere in grünlichgelben Flittern (Schmp. 125-126 °C). Das Fulven 204 entsteht in 65% Ausbeute und bildet orangefarbene, feine Nadeln. Die Reinausbeute an 205 ist gering (12%). Es kristallisiert in dunkelroten Nadeln.

3.2.3.2. Spektroskopische Daten von 203, 204 und 205

Die spektroskopischen Daten der Fulvene 203, 204 und 205 sind in Tabelle 36 zusammengefaßt.

Tabelle 36: Spektroskopische Daten von 203, 204 und 205

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>203</u>	2210 m (C≡N) 2199 s (C≡N) 1638 s (C=C) 1507 s (C=C)	392 (4.45) 230 S (4.19) 211 (4.37)
<u>204</u>	2180 s (C≡N) 1629 s (C=C) 1550 s (C=C)	446 (4.49) 360 S (3.73) 224 (4.43)
<u>205</u>	2189 s (C≡N) 1631 s (C=C) 1595 s (C=C) 1569 m (C=C) 1537 s (C=C) 1503 s (C=C)	508 (4.50) 482 (4.53) 455 S (4.30) 350 (3.66) 261 (4.53) 223 (4.14)

Fortsetzung der Tabelle 36:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]
<u>203</u>	(CDCl_3) 3.38 (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 4.08 (s; 6H, OCH_3) 7.18 (s; 1H, 6-H)	(CDCl_3) 45.80 (q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 59.67 (q; $\text{C}-3-\text{OCH}_3^a$) 60.31 (q; $\text{C}-2-\text{OCH}_3^a$) 82.14 (s; $\text{C}-1^a$) 88.66 (s; $\text{C}-4^a$) 104.62 (s; $\text{C}-5$) 115.79 (s; $\text{C}-1-\text{C}\equiv\text{N}^a$) 117.64 (s; $\text{C}-4-\text{C}\equiv\text{N}^a$) 147.99 (d; $\text{C}-6$) 149.69 (s; $\text{C}-3^a$) 155.08 (s; $\text{C}-2^a$)
<u>204</u>	(CDCl_3) 3.25 (s; $\left\{ \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ 16\text{H}, \text{NCH}_3 \end{array} \right\})$ 3.32 (s; $\left\{ \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NCH}_3 \end{array} \right\})$ 3.35 (s; $\left\{ \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NCH}_2 \end{array} \right\})$ 6.67 (s; 1H, 8-H) $([\text{D}_6]\text{DMSO})$ 3.05-3.21 (m; 16H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NCH_3 , NCH_2) 6.60 (s; 1H, 8-H)	$([\text{D}_6]\text{DMSO})$ 39.07 (q; $\text{N}-4-\text{CH}_3^a$) 39.22 (q; $\text{N}-1-\text{CH}_3^a$) 44.86 (q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 48.64 (t; $\text{C}-3^a$) 49.25 (t; $\text{C}-2^a$) 72.30 (s; $\text{C}-7^a$) 80.51 (s; $\text{C}-5^a$) 109.65 (s; $\text{C}-6$) 117.70 (s; $\text{C}-7-\text{C}\equiv\text{N}^a$) 120.13 (s; $\text{C}-5-\text{C}\equiv\text{N}^a$) 138.42 (d; $\text{C}-8$) 140.54 (s; $\text{C}-4^a$) 145.33 (s; $\text{C}-7^a$)

Fortsetzung der Tabelle 36:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3^b) δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]
<u>205</u>	3.18 (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 3.36 (s; 3H, $\{\text{N-4-CH}_3\}$) 3.45 (s; 3H, $\{\text{N-9-CH}_3\}$) 6.56 (s; 1H, 10-H) 6.64 (mc; 4H, Aromaten-H)	33.98 (q; N-4-CH_3^a) 35.20 (q; N-9-CH_3^a) 45.31 (q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 74.48 (s; C-1^a) 81.30 (s; C-3^a) 111.37 (d; C-5 od. C-8) 111.58 (s; C-2) 112.31 (d; C-5 od. C-8) 117.37 (s; $\text{C-1-C}\equiv\text{N}^a$) 119.70 (s; $\text{C-3-C}\equiv\text{N}^a$) 122.13 (d; $\{\text{C-6, C-7}\}$) 122.76 (d; $\{\text{C-6, C-7}\}$) 132.94 (s; $\{\text{C-4}^a, \text{C-8}^a\}$) 133.33 (s; $\{\text{C-4}^a, \text{C-8}^a\}$) 138.36 (s; C-3^a) 138.88 (d; C-10) 143.66 (s; C-9^a)
a) Zuordnung unter den paarweise auftretenden Signalen unsicher b) zusätzlich 2 Tropfen $[\text{D}_6]\text{DMSO}$		

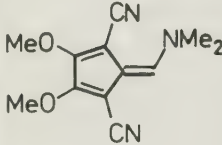
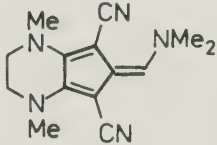
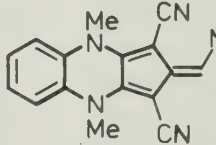
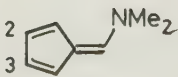
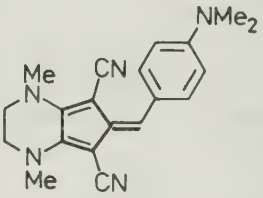
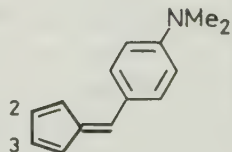
IR-Spektren

Im IR-Spektrum von 203 beobachtet man zwei Cyanbanden ($\nu = 2210, 2199 \text{ cm}^{-1}$), in den Spektren von 204 ($\nu = 2180 \text{ cm}^{-1}$) und 205 ($\nu = 2189 \text{ cm}^{-1}$) jeweils nur eine Cyanbande.

UV/VIS-Spektren

In den Spektren der Fulvene 203, 204 und 205 erkennt man in der angegebenen Reihenfolge eine zunehmende Rotverschiebung der längstwelligsten Absorptionsmaxima (s. Tab. 37). 203, 204 und 205 absorbieren längerwellig als 6-Dimethylaminofulven (206)¹⁸⁴. Auffallend ist die praktisch gleiche längstwellige

Tabelle 37: Längstwellige Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)) von 6-Dimethylaminofulvenen und 6-(4-Dimethylamino-phenyl)-fulvenen

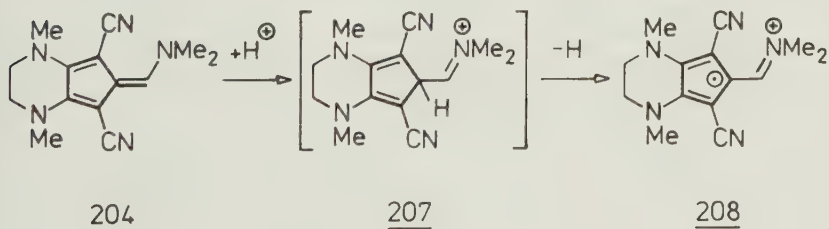
 <u>203</u> 392 (4.45) (CH₃CN)	 <u>204</u> 446 (4.49) (CH₃CN)	 <u>205</u> 508 (4.50) (CH₃CN)
 <u>206</u> 316 (4.49) (n-Hexan)	 <u>198</u> 449 (4.47) (CH₃CN)	 <u>201</u> 390 (4.52) (n-Heptan)

Absorption des 6-Dimethylaminofulvens 204 und des 6-(4-Dimethylamino-phenyl)-fulvens 198, was im Gegensatz zu der Beobachtung bei 206 und 201 ($\Delta\lambda = 74 \text{ nm}$) steht. Untersuchungen von J. Griffiths¹⁹⁰ über die Änderungen der π -Elektronendichten in den Molekülen 206 und 201 bei den längstwelligsten Absorptionen erlauben eine Erklärung dieses Befundes. Die Elektronendichte an C-2 und C-3 von 206 nimmt bei der optischen Anregung ab, bei 201 an den gleichen C-Atomen dagegen zu. Daraus folgt eine Stabilisierung des angeregten Zustands von 198 durch die Aminogruppen an C-4a und C-7a, was sich in einem bathochromen Effekt bei 204 und einem hypsochromen bei 198 äußert.

¹H-NMR-Spektren

Die olefinischen exocyclischen Protonen von 203 ($\delta = 7.18$), 204 ($\delta = 6.60$) und 205 ($\delta = 6.56$) absorbieren bei höherem Feld als das entsprechende Proton des 6-Dimethylaminofulvens (206)¹⁹² ($\delta = 7.28$ (CDCl_3)). Die Dimethylaminoprotonen von 203, 204 und 205 ergeben wie die von 206 in ihren Spektren ein Singulett. Demnach dürften dipolare Strukturen, entsprechend 190B, die wegen der Rotationshinderung der Dimethylaminoreste Anlaß zu jeweils zwei Signalen der Dimethylaminoprotonen in ihren Spektren geben sollten, geringere Anteile als die klassischen Strukturen zur Beschreibung der Grundzustände haben.

Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren von 204 und 205 in [D]Chloroform führte meistens zu sehr breiten Signalen, oder man erhielt gar keine Signale. Der Zusatz von wenig [D_6]Dimethylsulfoxid ermöglichte die Aufnahme gut aufgelöster Spektren. Dieser Befund ist vermutlich auf Säurespuren in [D]Chloroform zurückzu-



führen, die eine Radikalbildung und infolgedessen die beobachteten Signalverbreiterungen verursachen könnten. 204 dürfte beispielsweise zunächst zu 207 protoniert und dann unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms zum Radikalkation 208 reagieren. [D_6]Dimethylsulfoxid dagegen bindet die Säure. Analoge Reaktionen sind bei elektronenreichen Olefinen bekannt¹⁹³.

¹³C-NMR-Spektren

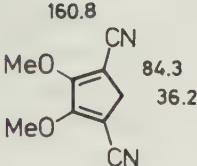
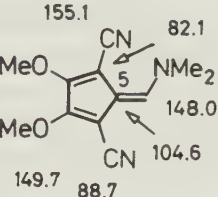
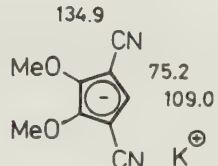
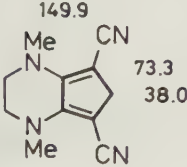
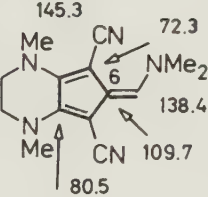
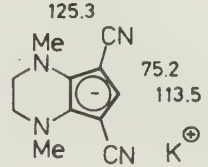
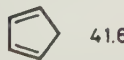
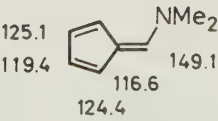
Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale in den Spektren von 203, 204 und 205 wurde entsprechend der im 6-Dimethylaminofulven (206)¹⁹² getroffen (s. Tab. 38).

Die ¹³C-NMR-Werte der mit Methoxyresten verknüpften Ring-C-Atome des Fulvens 203 und die der mit Aminoresten verknüpften Ring-C-Atome von 204 liegen zwischen denen der entsprechenden Ring-C-Atome der Cyclopentadiene 54 und 63c und der Cyclopentadienide 74 und 75 (s. Tab. 35; für 205 gilt Entsprechendes). Die ¹³C-NMR-Signale von C-5 des Fulvens 203 ($\delta = 104.6$) und von C-6 des Fulvens 204 ($\delta = 109.7$) erscheinen sogar bei höherem Feld als die Signale der entsprechenden C-Atome der Cyclopentadienide 74 ($\delta = 109.0$) und 75 ($\delta = 113.5$); Entsprechendes gilt für 205 und 76. Dagegen erscheint das Signal von C-5 des 6-Dimethylaminofulvens (206)¹⁹² ($\delta = 116.6$) bei tieferem Feld als das von Lithiumcyclopentadienid (83b)^{83d} ($\delta = 102.8$).

Aus diesen Beobachtungen darf man schließen, daß dipolare Strukturen (entsprechend 203A) am Grundzustand von 203, 204 und 205 in ungefähr gleichem Maße wie bei 206 beteiligt sind.



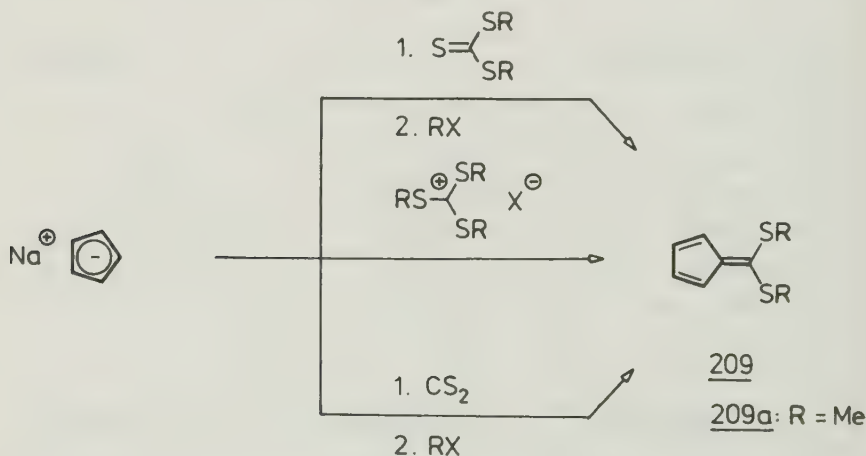
Tabelle 38: ^{13}C -Chemische Verschiebungen von 6-Dimethylamino-fulvenen und Vergleichsverbindungen

 <u>54</u> (CDCl_3)	 <u>203</u> (CDCl_3)	 <u>74</u> ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)
 <u>63c</u> ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)	 <u>204</u> ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)	 <u>75</u> ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)
 <u>82</u> ^{83f}	 <u>206</u> (CDCl_3)	 <u>83b</u>

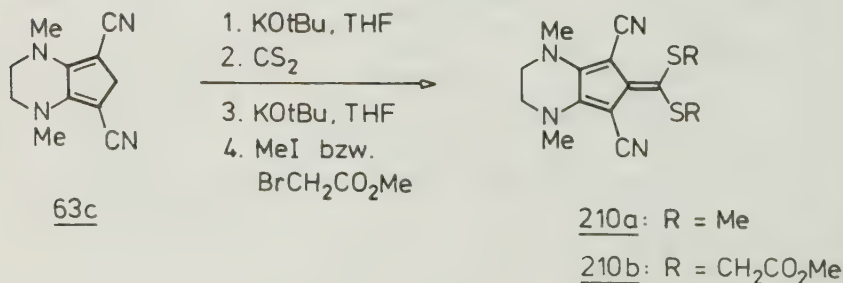
3.2.4. Umsetzungen von 63c mit Schwefelkohlenstoff

3.2.4.1. Herstellung von 6,6-Bis(methylthio)fulvenen

6,6-Bis(alkylthio)fulvene 209 können aus Natriumcyclopentadienid sowohl mit Dialkyltrithiocarbonaten¹⁹⁴ und anschließender Alkylierung oder mit Tris(alkylthio)methylumsalzen¹⁹⁵ als auch mit Schwefelkohlenstoff¹⁹⁶ und darauffolgender Alkylierung hergestellt werden. Es sind tiefrote Öle, die innerhalb weniger Stunden oder Tage polymerisieren.



Das Kaliumcyclopentadienid 75, das aus dem Cyclopentadien 63c und Kalium-tert-butylat erhältlich ist, reagiert mit Schwe-



wellig als 6,6-Bis(methylthio)fulven (209a)¹⁹⁶ ($\lambda_{\max} = 353$, 320 S, 240 nm (CHCl_3)).

¹H-NMR-Spektren

Die N-Methyl- und N-Methylenprotonensignale erscheinen in den Spektren von 210a ($\delta = 3.33$ bzw. 3.38) und 210b ($\delta = 3.36$ bzw. 3.40) bei tieferem Feld als im Spektrum von 63c ($\delta = 3.25$).

Tabelle 39: Spektroskopische Daten von 210a und 210b

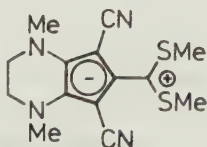
Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)
<u>210a</u>	2183 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1587 s ($\text{C}=\text{C}$)	418 (4.56) 398 S (4.34) 313 (3.79) 254 S (4.04) 228 (4.42)
<u>210b</u>	2190 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1720 s ($\text{C}=\text{O}$) 1605 s ($\text{C}=\text{C}$)	415 (4.60) 393 (4.42) 306 (3.87) 226 (4.42)
	¹ H-NMR (CDCl_3) δ [ppm]	¹³ C-NMR (CDCl_3) δ [ppm]
<u>210a</u>	2.45 (s; 6H, SCH_3) 3.33 (s; { ¹⁰ H, NCH_3 }) 3.38 (s; { NCH_2 })	18.72 (q; SCH_3) 40.28 (q; NCH_3) 49.28 (t; NCH_2) 78.09 (s; C-5, C-7) 118.64 (s; C-5- $\text{C}\equiv\text{N}$, C-7- $\text{C}\equiv\text{N}$) 133.36 (s; {C-6, C-8}) 138.75 (s; { CH_2 }) 150.20 (s; C-4a, C-7a)

Fortsetzung der Tabelle 39:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]
<u>210b</u>	(CDCl_3) 3.36 (s; $\{10\text{H}, \text{NCH}_3\}$) 3.40 (s; $\{ \text{NCH}_2 \}$) 3.70 (s; $10\text{H}, \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{CH}_3$) $([\text{D}_6]\text{DMSO})$ 3.29 (s; $6\text{H}, \text{NCH}_3$) 3.41 (s; $4\text{H}, \text{NCH}_2$) 3.59 (s; $6\text{H}, \text{CO}_2\text{CH}_3$) 3.64 (s; $4\text{H}, \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Werte der Fünfring-C-Atome von 210a ähneln mehr denen der entsprechenden C-Atome des 6-Phenylfulvens 197 als denen der Fünfring-C-Atome des 6-Dimethylaminofulvens 204. Insbesondere gleichen sich die chemischen Verschiebungen der C-6-Atome von 210a ($\delta = 133.36$ oder 138.75) und 197 ($\delta = 134.97$). Dagegen erscheint das $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal des C-6-Atoms von 204 ($\delta = 109.65$) hochfeldverschoben. Daraus kann auf einen relativ geringen Anteil der dipolaren Struktur 210aA an der tatsächlichen Struktur geschlossen werden.



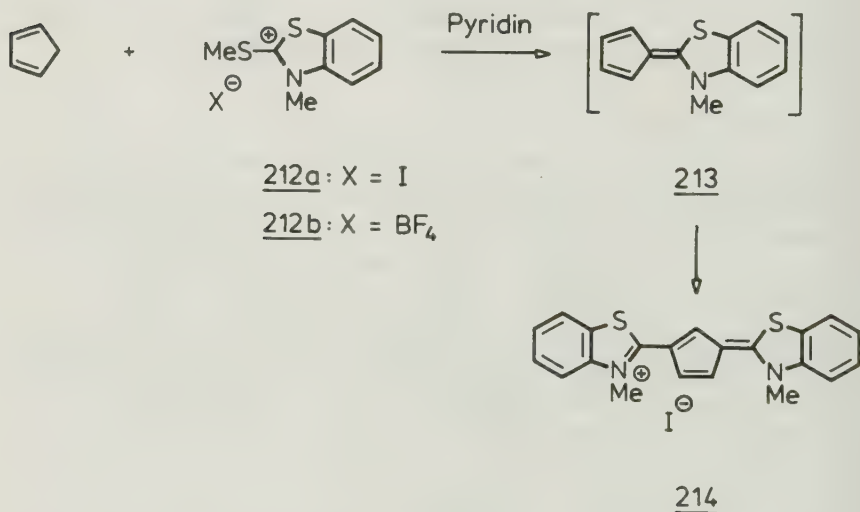
210aA

3.3. Donor-akzeptor-substituierte 1-Thia-4-aza- und 1,4-Dithiafulvalene

3.3.1. Literaturübersicht

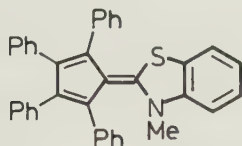
Unter den Heterofulvalenen¹⁹⁷ haben die 1,4,5,8-Tetrathiafulvalene¹⁹⁸ in den letzten Jahren die größte Bedeutung erlangt. Ihre Charge-Transfer-Komplexe mit Elektronenakzeptoren wie zum Beispiel 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan und einige ihrer Radikalkationsalze (s. Einleitung) gehören zu den "Organischen Metallen"⁶⁷.

Aus den Reihen der 1-Thia-4-aza- und 1,4-Dithiafulvalene sind nur wenige Vertreter bekannt. Das 1-Thia-4-azafulvalen 214¹⁹⁹



wird aus Cyclopentadien und 3-Methyl-2-(methylthio)-1,3-benzothiazolium-iodid (212a) durch Kondensation mit Pyridin als Base hergestellt. 213 wird dabei als Zwischenprodukt angenommen. Es kann aus Natriumcyclopentadienid und 212b in Acetonitril hergestellt werden²⁰⁰. 1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclopentadien reagiert mit 212a und Natriumethanolat als Base zum Thia-aza-

fulvalen 215²⁰¹ (keine spektroskopischen Daten bekannt).



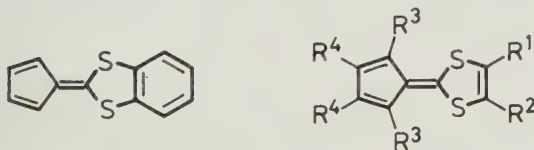
215

Aus der Reihe der 1,4-Dithiafulvalene gibt es mehrere Vertreter. Der Grundkörper, das 1,4-Dithiafulvalen (216)¹⁹⁶ wird aus Natriumcyclopentadienid und 2-(Methylthio)-1,3-dithiolium-



216

iodid in Tetrahydrofuran synthetisiert. 216 bildet orange-farbene Kristalle und polymerisiert rasch. 217¹⁹⁶ wird nach



217

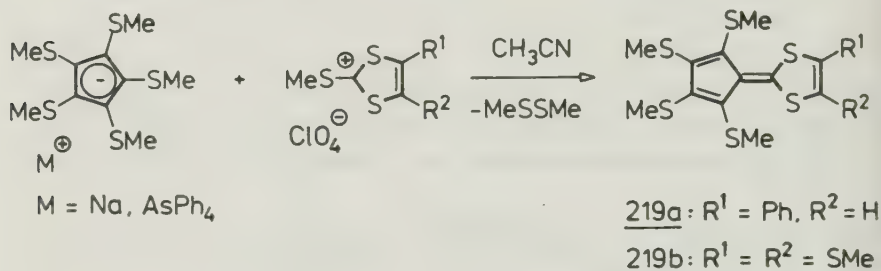
218a: $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = CN$

218b: $R^1 = Ph$, $R^2 = H$, $R^3 = R^4 = Cl$

218c: $R^1 = Ph$, $R^2 = H$, $R^3 = R^4 = Ph$

der gleichen Methode hergestellt. Tetramethylammonium-1,2-dicyan-cyclopentadienid reagiert mit 2-(Methylthio)-1,3-dithiolium-hexafluorophosphat in Acetonitril zum 1,4-Dithiafulvalen-6,7-dicarbonitril (218a)²⁰². Das ebenfalls akzeptorsubstitu-

ierte Dithiafulvalen 218b²⁰³ bildet sich aus 1,2,3,4-Tetrachlor-cyclopentadien und 4-Phenyl-2-(methylthio)-1,3-dithioliumsalz in Methanol. Das Pentaphenyl-1,4-dithiafulvalen 218c²⁰³ ist auf verschiedenen Wegen synthetisiert worden. 1,4-Dithiafulvalene mit anellierten Benzolringen am Cyclopentadienring sind ebenfalls bekannt²⁰⁴. Die donorsubstituierten Dithiafulvalene 219a und 219b^{197d} entstehen bei der Reaktion von Natrium-

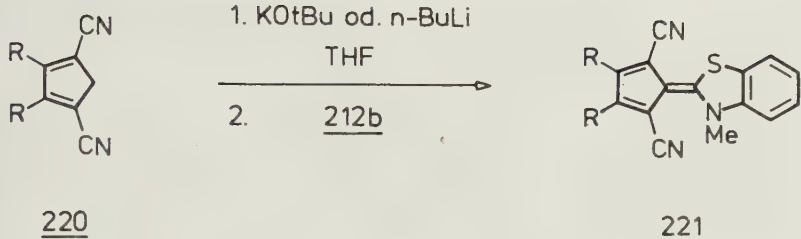


oder Tetraphenylarsonium-pentakis(methylthio)-cyclopentadienid mit 2-(Methylthio)-1,3-dithiolium-perchloraten in Acetonitril unter Abspaltung von Dimethyldisulfid.

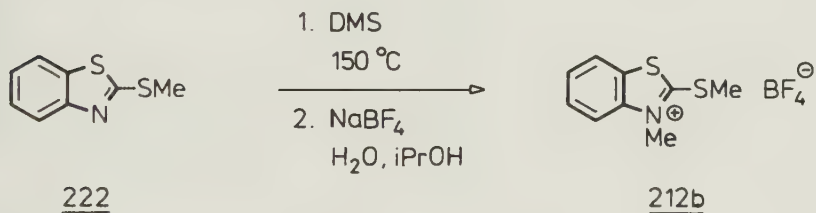
Donor-akzeptor-substituierte 1-Thia-4-aza- und 1,4-Dithiafulvalene sind noch nicht beschrieben worden. 1,2-Dithiafulvalene^{197d,205} sollen hier nicht betrachtet werden.

3.3.2. Herstellung von 1-Thia-4-aza- und 1,4-Dithiafulvalenen

Die aus den Cyclopentadienen 220 (= 54, 63c,d und 64b) mit Kalium-tert-butylat oder n-Butyllithium in Tetrahydrofuran erzeugten Cyclopentadienide reagieren mit 3-Methyl-2-(methylthio)-1,3-benzthiazolium-tetrafluoroborat (212b) schon bei tiefen Temperaturen (-20 bis -50 °C) unter Abspaltung von Methylmercaptan zu den 1-Thia-4-azafulvalenen 221 (= 226-228; s. Tab. 40), dagegen beobachtet man keine Reaktion mit dem Methosulfatsalz von 212 (vermutlich wegen dessen Schwerlöslichkeit in Tetrahydrofuran).



Die Synthese von 212b ist in der Literatur nicht beschrieben (das Methosulfat-²⁰⁶ und Perchloratsalz²⁰⁷ von 212 sind bekannt). 212b²⁰⁸ kann durch Methylierung von 2-(Methylthio)-1,3-benz-thiazol (222) und anschließendem Austausch des Methosulfations gegen das Tetrafluoroboration hergestellt werden (Ausbeute 88%).



1,3-Dithiol-2-thione 223a²⁰⁹, 223b²¹⁰ und 223c²¹⁰ können (analog zur Literatur²¹¹) mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat^{126a} zu den 2-(Methylthio)-1,3-dithiolium-tetrafluoroboraten 224aa, 224ba und 224ca umgesetzt werden. Die Perchloratsalze 224ab²¹² und 224cb^{210b} sind bekannt.

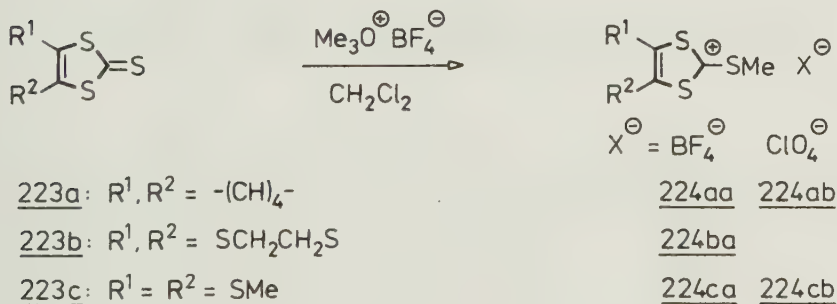
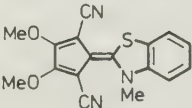
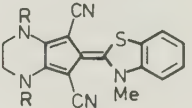
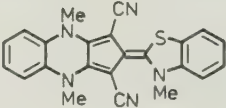
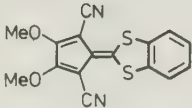
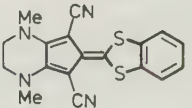
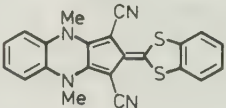
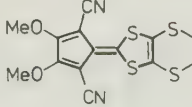
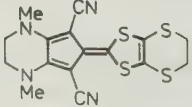
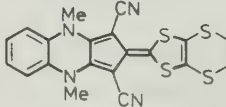
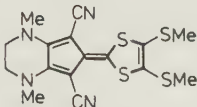


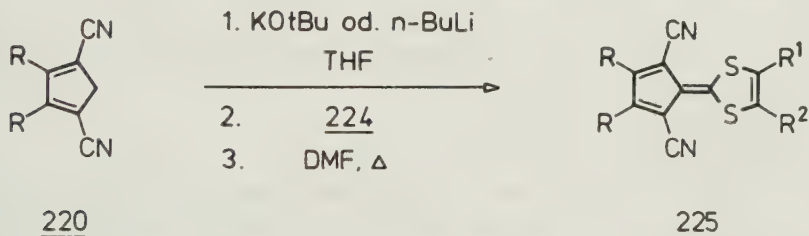
Tabelle 40: 1-Thia-4-aza- und 1,4-Dithiafulvalene (Lösungs-
farbe in Klammern; Ausbeute in %)

 <u>226</u> orangefarbene Prismen (orangegebl) 62 %	 <u>227a:</u> R = Me grün glänzende Prismen (rot) 57 % <u>227b:</u> R = Ph bronzefarbene Nadeln (violettrot) 47 %	 <u>228</u> bronzefarbene Nadeln (blau) 48 %
 <u>229</u> orangerote Nadeln (gelb) 25 %	 <u>230</u> dunkelrote Nadeln (gelb) 14 %	 <u>231</u> grün glänzende Nadeln (rotviolett) 38 %
 <u>232</u> grün schimmernde dunkelrote Nadeln (rot) 30 %	 <u>233</u> grün glänzende Nadeln (orange) 43 %	 <u>234</u> grün glänzende Nadeln (violett) 8 %

Fortsetzung der Tabelle 40:

—	 <u>235</u> dunkelrote Nadeln (orange) 44 %	—
---	--	---

Bei der Umsetzung der aus den Cyclopentadienen 220 (= 54, 63c,d, 64b) erzeugten Cyclopentadienide mit den 2-(Methylthio)-1,3-dithioliumsalzen 224 (= 224aa, 224ba, 224ca) zu den 1,4-Dithiafulvalenen 225 (= 229-235; s. Tab. 40) spaltet sich beim Erhitzen in Dimethylformamid Methylmercaptan vollständig ab.



Die Verbindungen 228, 229, 231, 232 und 234 sind sehr schwer löslich.

3.3.3. Spektroskopische Daten von 212b und 226-235

Die spektroskopischen Daten von 212b sind in Tabelle 41 enthalten.

Tabelle 41: Spektroskopische Daten von 212b

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>212b</u>	1625 m (C=C) 1084 s (BF_4)	306 (4.28) 256 (3.98) 250 s (3.91) 222 (4.16) 200 (4.63)
	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]	
	3.09 (s; 3H, SCH_3) 4.05 (s; 3H, NCH_3) 7.63-8.40 (m; 4H, Aromaten-H)	

Die spektroskopischen Daten von 226-235 sind in Tabelle 42 zusammengestellt.

IR-Spektren

In den IR-Spektren der 1-Thia-4-aza- und 1,4-Dithiafulvalene 226-235 beobachtet man jeweils eine einzige Cyanbande, die bei den methoxysubstituierten Verbindungen 226, 229 und 232 bei $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$, bei den Cyclopentapyrazindicarbonitrilen 227a, 230, 233 und 235 bei $\nu = 2180 \text{ cm}^{-1}$ und bei den Cyclopentachinoxalindicarbonitrilen 228, 231 und 234 bei $\nu = 2190 \text{ cm}^{-1}$ erscheint. Die Cyanbande im Spektrum von 227b erscheint bei $\nu = 2189 \text{ cm}^{-1}$ und ordnet sich somit in die letztgenannte Gruppe ein.

Tabelle 42: Spektroskopische Daten von 226-235

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>226</u>	2196 s (C $\equiv$ N) 1545 m (C=C) 1497 s (C=C)	(CH ₃ CN) 452 (4.56) 358 s (3.53) 282 s (3.75) 241 s (4.21) 209 (4.50)
<u>227a</u>	2183 s (C $\equiv$ N) 1534 s (C=C)	(CH ₃ CN) (CH ₂ Cl ₂) 520 (4.58) 528 (4.49) 225 (4.52)
<u>227b</u>	2189 s (C $\equiv$ N) 1596 w (C=C) 1494 s (C=C)	(CH ₃ CN) 548 (4.62) 521 s (4.51) 310 s (4.21) 269 s (4.38) 260 (4.39)
<u>228</u>	2190 m (C $\equiv$ N) 1597 w (C=C) 1533 s (C=C) 1499 m (C=C)	(DMF) 592 (4.63) 563 s (4.60) 507 (4.32) 474 s (3.96) 440 s (3.54) 390 s (3.64) 264 (4.69)
<u>229</u>	2200 m (C $\equiv$ N) 1570 w (C=C) 1534 s (C=C) 1517 m (C=C)	(DMF) 470 291

Fortsetzung der Tabelle 42:

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (DMF) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>230</u>	2179 s (C $\equiv$ N) 1569 s (C=C) 1526 s (C=C)	475 (4.62) 470 453 s (4.50) 446 s 341 s (3.52) 340 s 326 (3.71) 322 308 (3.70) 282 s 290 s (3.78) 250 s 225 (CH ₃ CN)
<u>231</u>	2190 m (C $\equiv$ N) 1603 m (C=C) 1552 s (C=C) 1521 m (C=C)	534 (4.66) 511 s (4.60) 346 (3.55) 316 (3.67) 269 (4.65)
<u>232</u>	2200 w (C $\equiv$ N) 1531 m (C=C) 1505 w (C=C)	516 341 282 s
<u>233</u>	2180 m (C $\equiv$ N) 1569 s (C=C) 1512 m (C=C)	500 (4.56) 474 s (4.38) 342 (3.92)
<u>234</u>	2190 s (C $\equiv$ N) 1601 s (C=C) 1552 s (C=C) 1508 s (C=C)	553 (4.62) 516 s (4.46) 387 (4.00) 266 (4.57)

Fortsetzung der Tabelle 42:

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (DMF) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>235</u>	2182 s (C=N) 1574 s (C=C) 1539 w (C=C) 1499 w (C=C)	488 (4.57) 466 s (4.43) 331 (3.74)
	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ [ppm]	
<u>226</u>	3.90 (s; 6H, OCH_3) 4.10 (s; 3H, NCH_3) 7.80 (mc; 4H, Aromaten-H)	
<u>227a</u>	3.13 (s; 6H, N-1- CH_3 , N-4- CH_3) 3.23 (s; 4H, NCH_2) 3.71 (s; 3H, Benzthiazol-N- CH_3) 7.01-7.35 (m; $\left. \vphantom{\begin{matrix} 4 \\ 4 \end{matrix}} \right\}$ 4H, Aromaten-H) 7.64-7.73 (m; $\left. \vphantom{\begin{matrix} 4 \\ 4 \end{matrix}} \right\}$)	
<u>227b</u>	3.68 (s; 4H, NCH_2) 3.95 (s; 3H, NCH_3) 7.24 (s; 10H, Phenyl-H) 6.88-8.00 (m; 4H, Aromaten-H)	
<u>229</u> ^a	4.11 (s; 6H, OCH_3) 7.58 (mc; 4H, Aromaten-H)	
<u>230</u> ^a	3.28 (s; 6H, NCH_3) 3.39 (s; 4H, NCH_2) 7.39 (mc; 4H, Aromaten-H)	

Fortsetzung der Tabelle 42:

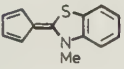
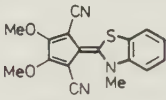
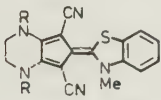
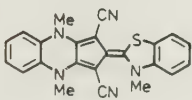
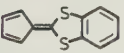
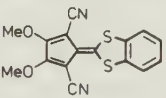
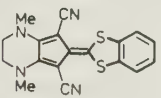
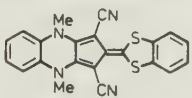
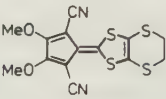
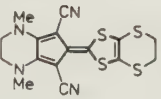
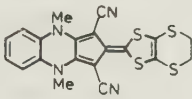
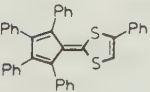
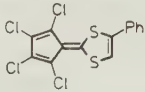
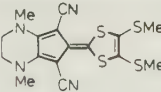
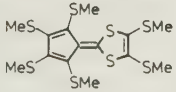
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]
<u>232</u> ^a	3.49 (s; 4H, SCH_2) 4.10 (s; 6H, OCH_3)
<u>233</u> ^a	3.20 (s; 6H, NCH_3) 3.33 (s; 4H, NCH_2) 3.40 (s; 4H, SCH_2)
<u>235</u> ^a	2.43 (s; 6H, SCH_3) 3.20 (s; 6H, NCH_3) 3.33 (s; 4H, NCH_2)
a) NMR-Probe wurde unmittelbar vor der Messung erwärmt	

UV/VIS-Spektren

Die längstwelligsten Absorptionsmaxima in den UV/VIS-Spektren von 226-235 und einiger Vergleichsverbindungen sind in der Tabelle 43 eingetragen. Von 229 und 232 konnte wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur ein qualitatives Elektronenspektrum aufgenommen werden.

In der Reihe der 1-Thia-4-azafulvalene beobachtet man eine Rotverschiebung der längstwelligsten Bande beim Übergang von 213²⁰⁰ zu den donor-akzeptor-substituierten Verbindungen 226-228. Entsprechendes gilt in der Reihe der 1,4-Dithiafulvalene beim Übergang von 217¹⁹⁶ zu 229-231. Eine langwellige schwache Bande, so wie sie im Spektrum von 213 auftritt, wird bei den anderen Verbindungen (s. Tab. 42) nicht beobachtet. Der Grundkörper von 232 ist unbekannt, doch der Vergleich von 232 und 233 mit dem 1,4-Dithiafulvalen (216)¹⁹⁶ zeigt deutlich den

Tabelle 43: Längstwellige Absorptionsmaxima einiger 1-Thia-
4-aza- und 1,4-Dithiafulvalene ($\lambda_{\max}$ [nm] ($\lg \epsilon$))

 <u>213</u> 473 S (2.46) 393 (4.60) (CH₂Cl₂)	 <u>226</u> 452 (4.56) (CH₃CN)	 <u>227a</u>: R = Me; <u>227b</u>: R = Ph 520 (4.58) 548 (4.62) (CH₃CN) (CH₃CN)	 <u>228</u> 592 (4.63) (DMF)
 <u>217</u> 405 (4.47) (CHCl₃)	 <u>229</u> 470 (DMF)	 <u>230</u> 475 (4.62) (DMF)	 <u>231</u> 534 (4.66) (DMF)
 <u>216</u> 418 (4.37) (CHCl₃)	 <u>232</u> 516 (DMF)	 <u>233</u> 500 (4.56) (DMF)	 <u>234</u> 553 (4.62) (DMF)
 <u>218c</u> 455 (4.52) (CHCl₃)	 <u>218b</u> 445 (4.62) (CHCl₃)	 <u>235</u> 488 (4.57) (DMF)	 <u>219b</u> 490 (4.47) (CH₃CN)

bathochromen Effekt der Donor- und Akzeptorreste. 232 absorbiert auch längerwellig als die akzeptorsubstituierten 1,4-Dithiafulvalene 218b²⁰³ und 218c²⁰³ und das donorsubstituierte Per(methylthio)-1,4-dithiafulvalen 219b^{197d}.

Vergleicht man die längstwelligen Maxima von 226-228 und die von 229-231 bzw. 232-234 jeweils miteinander, so fällt ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den 1-Thia-4-aza- und den 1,4-Dithiafulvalenen auf. In der erstgenannten Gruppe absorbiert 227a längerwellig als 226 ($\Delta\lambda_{\text{max}} = +68 \text{ nm}$), dagegen ändert sich in den Spektren der 1,4-Dithiafulvalene 230 und 229 die Lage des Maximums praktisch nicht ($\Delta\lambda_{\text{max}} = +5 \text{ nm}$). 233 absorbiert sogar kürzerwellig als 232 ($\Delta\lambda_{\text{max}} = -16 \text{ nm}$). Die Angliederung eines Benzolrings wie in 228, 231 und 234 führt zu einer Rotverschiebung der längstwelligen Bande um $\Delta\lambda = 53\text{-}72 \text{ nm}$. Die 1,4-Dithiafulvalene 217 und 229 absorbieren längerwellig als die gleich substituierten 1-Thia-4-azafulvalene 213 und 226. Dagegen beobachtet man in den Spektren von 230 und 231 eine Blauverschiebung der längstwelligen Banden gegenüber denen von 227a und 228.

¹H-NMR-Spektren

Von 228, 231 und 234 konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit keine ¹H-NMR-Daten erhalten werden.

Die Anteile dipolarer Grenzstrukturen an den Grundzuständen der Verbindungen 226-235 können anhand der ¹H-NMR-Daten abgeschätzt werden. Der δ -Wert der O-Methylprotonen von 226 liegt zwischen den δ -Werten der gleichen Protonen des Cyclopentadiens 54 und des Cyclopentadienids 74 (s. Tab. 44). Daraus kann man auf einen wesentlichen Anteil der dipolaren Struktur 226B

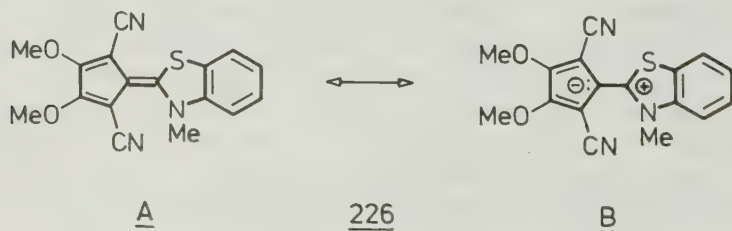


Tabelle 44: ^1H -Chemische Verschiebungen (δ [ppm]) von 1-Thia-4-aza-, 1,4-Dithiafulvalenen und Vergleichsverbindungen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bzw. CDCl_3

4.13 MeO CN MeO CN <u>54</u>	3.90 MeO CN MeO CN 4.10 7.80 <u>226</u>	3.63 MeO CN MeO CN K^+ <u>74</u>
3.33-3.35 Me CN Me CN <u>197^a</u>	7.14 3.78 <u>213^a</u>	4.08 MeO CN MeO CN NMe₂ <u>203^a</u>
3.15 Me CN Me CN <u>63c</u>	3.13 Me CN Me CN 3.71 7.37 <u>227a</u>	2.63 Me CN Me CN K^+ <u>75</u>
4.11 MeO CN MeO CN 7.58 <u>229</u>	3.28 Me CN Me CN 7.39 <u>230</u>	7.4 <u>217^a</u>
2.50-2.55 MeS SMe MeS SMe <u>219b^a</u>	3.20 Me CN Me CN 2.43 <u>235</u>	3.33-3.38 Me CN Me CN SMe SMe <u>210a^a</u>
a) in CDCl_3		

schließen.

Die O-Methylprotonen von 229 sind entschirmter als die von 226, was auf die gegenüber des Benzthiazolyliidenrestes geringere Donorstärke des Benzdithiolyliidenrestes zurückzuführen ist. Demnach dürfte die tatsächliche Struktur von 229 hauptsächlich durch die Kekulé-Struktur wiedergegeben werden. Für 232 gilt Entsprechendes.

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen der N-Methylprotonen von 63c, 227a und 75 zeigt (s. Tab. 44), daß bei 227a nur geringe Anteile dipolarer Grenzstrukturen zur Beschreibung des Grundzustands eine Rolle spielen. Dieser Unterschied zu 226 macht sich auch an den chemischen Verschiebungen der N-Methylprotonen und der aromatischen Protonen an den Benzthiazolringen bemerkbar. Bei 227a sind diese N-Methylprotonensignale und die Signale der aromatischen Protonen zu höherem Feld als bei 226 verschoben. Die δ -Werte der N-Methylprotonensignale (Benzthiazolring) von 213 und 227a unterscheiden sich nur wenig, weshalb auf einen ähnlich hohen Anteil der dipolaren Grenzstrukturen an den Grundzuständen geschlossen werden kann.

Die N-Methylprotonensignale von 230 und 235 erscheinen erwartungsgemäß bei tieferem Feld als die von 227a, weswegen noch geringere Anteile dipolarer Grenzstrukturen als bei 230 und 235 anzunehmen sind.

Die Schlußfolgerungen für 227a, 230 und 233 dürften auf die Verbindungen 228, 231 und 234 übertragen werden können.

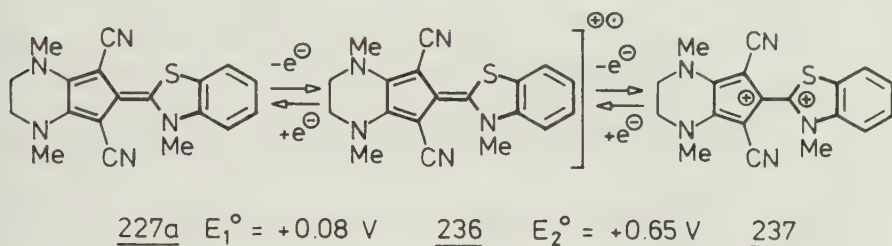
¹³C-NMR-Daten von 226-235 konnten wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht erhalten werden.

3.3.4. Oxidation des 1-Thia-4-azafulvalens 227a und des 1,4-Dithiafulvalens 233

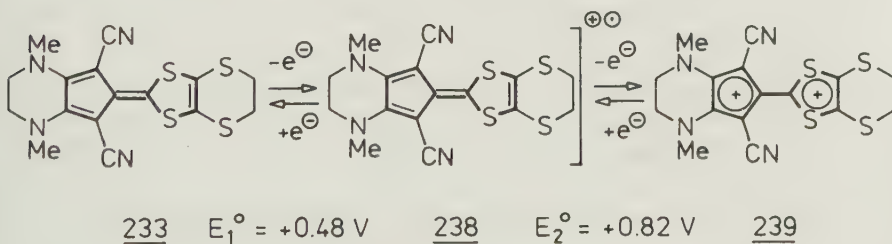
3.3.4.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die cyclovoltammetrischen Messungen¹⁰⁹ wurden wie unter 2.2.4.1 beschrieben durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm des

1-Thia-4-azafulvalens 227a zeigt zwei Wellen mit reversiblen Ladungsübergang bei der Oxidation. Das Redoxpotential bei $E_1^0 = +0.08 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$ ist der Bildung des Radikalkations 236, das bei $E_2^0 = +0.65 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$ der Bildung des Dikations 237 zuzuschreiben.

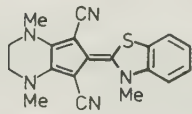
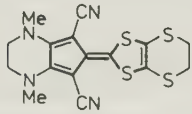
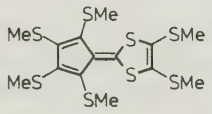
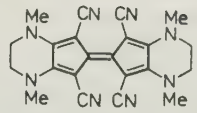
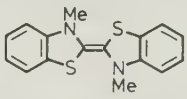
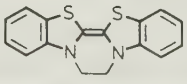
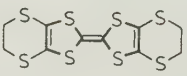
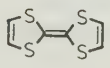


Das 1,4-Dithiafulvalen 233 wird erst bei höheren Potentialen als das 1-Thia-4-azafulvalen 227a oxidiert. Die Welle bei $E_1^0 = +0.48 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$ (rev.) beruht auf der Bildung des Radikalkations 238 und die bei $E_2^0 = +0.82 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$ (rev.) auf der des Dikations 239.



Die angegebenen Redoxpotentiale sind, wie schon früher beschrieben, auf die Standard-Kalomel-Elektrode²¹³ (SCE; $E^0(\text{SCE, gesättigte KCl}) = +0.244 \text{ V}$) bezogen. Die bei 1,4,5,8-Tetrathiafulvalen (240)²¹⁴ gegen die Silber-Silberchlorid-(3 M NaCl)-Elektrode gemessenen Redoxpotentiale ($E_1^0 = +0.31 \text{ V}$, $E_2^0 = +0.69 \text{ V}$) dienten zur Eichung der anderen auf diese Weise gemessenen Potentiale. So wurde zu den gemessenen Werten 0.02 V addiert, um diese auf das Potential der Standard-Kalomel-Elektrode zu beziehen (s. Tab. 45). Die Standard-Potentiale der

Tabelle 45: Redoxpotentiale einiger (Hetero)fulvalene in Acetonitril

Verbindung	E_1^0 [V]	E_2^0 [V]	$\Delta E_{2/1}^0$ [V]	K_{SEM}
<u>227a</u> 	+0.08 ^a	+0.65 ^a	0.57	$4.6 \cdot 10^9$
<u>233</u> 	+0.48 ^a	+0.82 ^a	0.34	$5.8 \cdot 10^5$
<u>219b</u> 	+0.70 ^b	-	-	-
<u>182</u> 	+0.55 ^a	+0.73 ^a	0.18	$1.1 \cdot 10^3$
<u>242</u> 	-0.16 ^c	-0.01 ^c	0.15	$3.5 \cdot 10^2$
<u>243</u> 	-0.24 ^c	+0.26 ^c	0.50	$3.0 \cdot 10^8$
<u>241</u> 	+0.53 ^d	+0.77 ^d	0.24	$1.2 \cdot 10^4$
<u>240</u> 	+0.33 ^e +0.33 ^a	+0.70 ^e +0.71 ^a	0.37 0.38	$1.9 \cdot 10^6$ $2.8 \cdot 10^6$

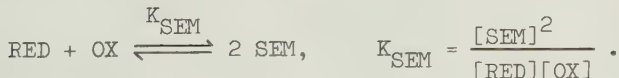
Fortsetzung der Tabelle 45:

- a) cyclovoltammetrisch (CV) vs. Ag/AgCl/3 M NaCl-Elektrode,
Leitsalz: 0.1 M KPF₆; Potential auf SCE bezogen
- b) CV vs. Ag/AgCl/3 M NaCl-Elektrode,
Leitsalz: 0.1 M Et₄NBF₄; Potential auf SCE bezogen
- c) polarographisch vs. Ag/AgCl/gesättigte wäßrige KCl-Elektrode
- d) CV vs. Ag/Ag⁺(0.1 N in CH₃CN)-Elektrode; Potential auf SCE bezogen
- e) CV vs. Standard-Kalomel-Elektrode (SCE),
Leitsalz: 0.05 M Et₄NClO₄

Silber-Silberchlorid- und der Kalomel-Elektrode unterscheiden sich nur wenig²¹³, so daß die in Tabelle 45 angegebenen Potentiale miteinander verglichen werden können.

Das Dithiafulvalen 233 ist schwerer zu oxidieren als das Thia-azafulvalen 227a, aber leichter als das Per(methylthio)dithiafulvalen 219b^{197d}. Dieser Befund läßt vermuten, daß starke Donor- und Akzeptorreste zusammen Radikalkationen besser stabilisieren als Methylthioreste. 233 hat ähnliche Redoxpotentiale wie das Donor-Akzeptor-Fulvalen 182 und das Tetrathiafulvalen 241²¹⁵.

Das Thia-azafulvalen 227a ist schwerer zu oxidieren als das Dithia-diazafulvalen 242²¹⁶. Auffallend ist die große Potentialdifferenz $\Delta E_{2/1}^0 = E_2^0 - E_1^0$ bei 227a gegenüber der bei 242. Aus $\Delta E_{2/1}^0$ läßt sich die Bildungskonstante des Radikalkations 236 (= SEM) aufgrund des Komproportionierungsgleichgewichts zwischen 227a (= RED) und 237 (= OX) berechnen:

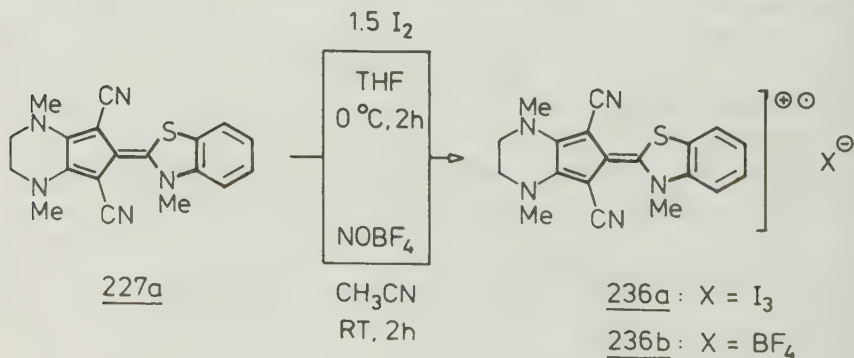


Mit Hilfe der Gleichungen $\Delta G^\circ = RT \ln K$ und $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ erhält man $\Delta E^\circ = RT/nF \ln K_{\text{SEM}}$ und für $n = 1$ und 25°C $\Delta E^\circ = 0.059 \text{ V}$ $\lg K_{\text{SEM}}$. K_{SEM} wird auch als Semichinonbildungskonstante²¹⁷ bezeichnet. Sie ist ein quantitatives Maß für die thermodynamische Stabilität des Radikalkations (Semichinon). Das Radikalkation 236 ist sehr viel stabiler als das von 242. Es gibt aber Verbindungen mit ähnlich hohen Semichinonbildungskonstanten wie bei 236. So zeigt das Beispiel 242²¹⁶, daß die Verhinderung einer Verdrillung im Molekül zu einer wesentlich größeren Radikalstabilität führt. Die Semichinonbildungskonstante von 233 ist kleiner als die von 227a, aber noch etwas größer als die von 241.

Ob die hohen Werte der Semichinonbildungskonstanten von 227a und 233 auf die leichte Reduzierbarkeit der antiaromatischen Cyclopentadienylum-Teilsysteme der Dikationen 237 und 239 und/oder auf die Donor-Akzeptor-Substitution am Cyclopentadienring zurückzuführen sind, bedarf weiterer Untersuchungen (ein Per-(methylthio)thia-azafulvalen könnte ein geeignetes Vergleichssystem darstellen).

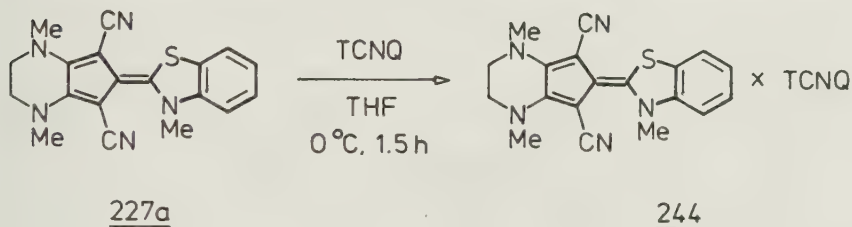
3.3.4.2. Herstellung von Radikalkationsalzen und einem Dikations-salz

Das Thia-azafulvalen 227a reagiert mit Iod in Tetrahydrofuran zum Radikalkationsalz 236a und mit Nitrosyltetrafluorborat in



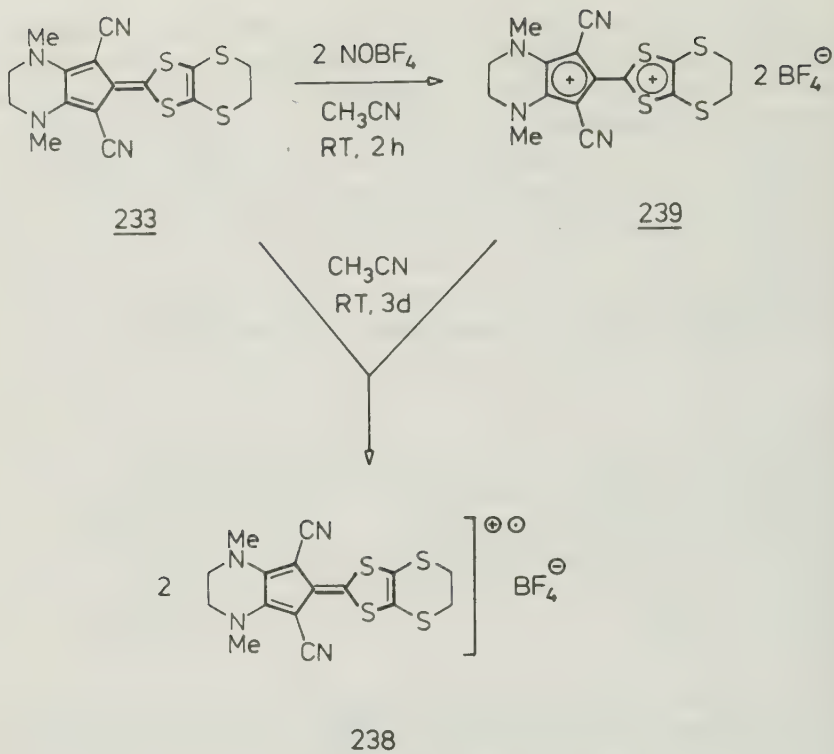
Acetonitril zu 236b. 236a fällt als analysenreines schwarz-violettes Pulver an (91% Ausbeute), 236b kristallisiert aus Acetonitril bei -18°C in schwarzblauen Nadeln (42% Ausbeute). Die C- und N-Werte der Elementaranalyse von 236b liegen knapp außerhalb der Fehlergrenze. Die Radikalkationsalze 236a,b sind im festen Zustand an der Luft stabil. Sie zersetzen sich in Lösung (grüne Lösungsfarbe) jedoch innerhalb von einigen Stunden.

227a reagiert mit 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan (TCNQ)^{218,219} in Tetrahydrofuran zu dem schwerlöslichen TCNQ-Komplex 244 (82% Ausbeute). 244 wird als dunkelbraunes Pulver isoliert, das sich



mit grüner Farbe in Acetonitril löst. Es ist im festen Zustand an der Luft stabil, zersetzt sich jedoch in Lösung langsam. 244 hat eine Pulverleitfähigkeit von $\sigma = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ ²²⁰ (Zweielektroden-Methode) unter einem Druck von $1.77 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ (1800 kp/cm^2) bei Raumtemperatur. Dieser Wert liegt im Leitfähigkeitsbereich von Halbleitern ($\sigma = 10^{-8} - 10^2 \text{ S/cm}$)²²¹. Beim Tetrathiafulvalen-TCNQ-Komplex (TTF-TCNQ) wurden im Kristall Leitfähigkeiten bis zu $\sigma = 1.47 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$ bei 66 K und $\sigma = 6.52 \cdot 10^2 \text{ S/cm}$ bei Raumtemperatur gemessen²²².

Das Dithiafulvalen 233 reagiert mit Nitrosyltetrafluoroborat in Acetonitril zu dem Dikationsalz 237, das nach Überschichten der tiefblauen Acetonitrillösung mit Ether in violettrot glänzenden Nadelchen kristallisiert (56% Ausbeute). Aufgrund der großen Bildungskonstante des Radikalkations 238 von $K_{\text{SEM}} = 5.8 \cdot 10^5$ (s. unter 3.3.4.1), sollte 238 aus 233 und 239 prak-



tisch vollständig gebildet werden. So komproportionieren das Dithiafulvalen **233** und das Dikationsalz **239** erwartungsgemäß zum Radikalkationsalz **238**, das als blaues Pulver (blaue Lösungs-farbe) isoliert wird (71% Ausbeute). Die Elementaranalyse von **238** ist nicht ganz korrekt.

Vermutlich entsteht auch bei der Umsetzung des Thia-azaful-valens **227a** mit Nitrosyltetrafluoroborat zunächst das Dikation-salz, das dann mit nicht umgesetztem **227a** zum Radikalkationsalz **236b** komproportionieren würde.

Das Dithiafulvalen **233** reagiert nicht mit TCNQ (in Acetoni-tril), weil TCNQ^{233} ein zu schwaches Oxidationsmittel ist ($E_1^0 = +0.17 \text{ V}$, $E_2^0 = -0.37 \text{ V}$ in Acetonitril/Tetraethylammoniumperchlo-rat vs. SCE; $E_1^0 = +0.13 \text{ V}$, $E_2^0 = -0.29 \text{ V}$ in Acetonitril vs. SCE).

3.3.4.3. Spektroskopische Daten von 236a,b, 238, 239 und 244

Die spektroskopischen Daten von 236a,b, 238, 239 und 244 sind in Tabelle 46 aufgeführt.

IR-Spektren

Die Cyanbanden der Radikalkationsalze 236a,b und 238 treten bei $\nu = 2183\text{--}2195\text{ cm}^{-1}$ auf. Das Spektrum des TCNQ-Komplexes 244 zeigt zwei Cyanbanden, von denen die Bande bei $\nu = 2155\text{ cm}^{-1}$ vom TCNQ-Teil und die bei 2180 cm^{-1} vom TCNQ- und Thia-azafulvalenteil verursacht werden. Die Cyanfrequenz von TCNQ-Kom-

Tabelle 46: Spektroskopische Daten von 236a,b, 238, 239 und 244

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>236a</u>	2195 s (C $\equiv$ N) 1618 w 1588 s 1579 s 1510 m	> 900 (> 3.02) 609 (3.79) 568 S (3.66) 424 (4.39) 365 (4.50) 291 (4.71) 236 S (4.36) 212 (4.53)
<u>236b</u>	2192 s (C $\equiv$ N) 1620 m 1589 s 1512 m 1084 s } (BF ₄) 1061 s }	> 900 (> 2.67) 609 (3.75) 565 S (3.62) 431 (4.29) 379 S (3.94) 317 (3.93) 259 (4.20) 236 S (4.25) 217 (4.41)

Fortsetzung der Tabelle 46:

Verb.	IR ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>238</u>	(KBr) 2183 m ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1592 s 1084 s (BF_4)	(CH_3CN) > 900 853 s 738 644 496 419 375 320 256 s 228
<u>239</u>	(Nujol) 2196 m ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1638 m 1604 m 1054 s (BF_4)	(H_2SO_4) 724 (4.40) 475 (3.44) 377 s (3.93) 319 s (4.01) 284 s (4.11) 252 (4.40) 221 (4.38)
<u>244</u>	(KBr) 2180 s ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2155 m ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1621 m 1581 m 1503 m	(CH_3CN) 824 (4.57) 420 (4.60) 760 (4.25) 406 (4.60) 743 (4.32) 395 s (4.59) 679 (3.88) 376 s (4.43) 664 (3.85) 319 (4.00) 625 (3.85) 257 (4.29) 521 (4.06) 232 s (4.41) 434 s (4.52) 214 s (4.52)

Fortsetzung der Tabelle 46:

Verb.	$^1\text{H-NMR (D}_2\text{SO}_4)$ δ [ppm]
<u>239</u>	3.77 (s, breit; {) 3.98 (s, breit; { NCH_3 , NCH_2 , SCH_2) 4.34 (s, breit; {)

plexen und -Salzen ist eine Funktion des Radikalanionanteils in diesen^{224,225}. Die mit Daten mehrerer TCNQ-Komplexe ermittelte Ausgleichsgerade²²⁴ lautet: $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = (-44 Z + 2227) \text{ cm}^{-1}$, $Z \cdot 100\% = \text{CT-Anteil in Prozent}$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) =$ die höhere von beiden Frequenzen). Setzt man für $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ die Cyanfrequenz von 2180 cm^{-1} in die obige Gleichung ein, erhält man einen CT-Anteil von 107%, was sogar die Bildung eines kleinen Teils an TCNQ-Dianion bedeuten würde. Allerdings ist wegen des Zusammenfallens der Cyanbanden beider Komplexteile von 244 die beobachtete Cyanfrequenz bei 2180 cm^{-1} mit einem größeren Fehler behaftet.

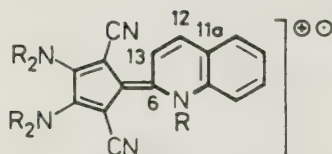
Die Cyanbande des Dikationsalzes 239 erscheint im Spektrum bei höherer Wellenzahl ($\nu = 2196 \text{ cm}^{-1}$) als die im Spektrum des Radikalkationsalzes 238 ($\nu = 2183 \text{ cm}^{-1}$).

UV/VIS-Spektren

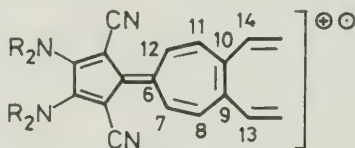
In den Spektren der Radikalkationsalze 236a,b und 238 beobachtet man jeweils eine schwache, sehr breite Bande, deren Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} > 900 \text{ nm}$ liegt. Ein Vergleich der Spektren von 236a und 236b ergibt, daß das Triiodidion von 236a bei $\lambda_{\text{max}} = 365, 291 \text{ nm}$ absorbiert.

In Abbildung 26 sind die nach HMO berechneten Spindichten^{226a} $\rho = c_{\text{HOMO},\mu}^2$ der Modellverbindungen 245 und 246 wiedergegeben; diese entsprechen elektronisch den Radikalkationsalzen 236a,b und 232. Daraus ist zu entnehmen, daß die Spindichten in den Cyclopentadienmolekülteilen am größten sind und beim Übergang

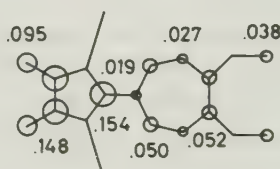
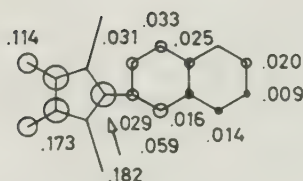
Abbildung 26: Spindichten $q = c_{\text{HOMO},\mu}^2$ in den Radikalkationen 245 ($\hat{=}$ 236a,b) und 246 ($\hat{=}$ 232) nach HMO¹⁸ (Werte $q < 0.005$ sind weggelassen; $\alpha_N = \alpha_C + 1.5 \beta$, $\alpha_N(\text{C}\equiv\text{N}) = \alpha_C + 1.0 \beta$; 245: $\beta_{6,13} = \beta_{11a,12} = 0.8 \beta_{\text{CC}}$, 246: $\beta_{6,7} = \beta_{8,9} = \beta_{6,12} = \beta_{10,11} = \beta_{10,14} = \beta_{9,13} = 0.8 \beta_{\text{CC}}$)



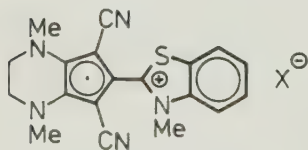
245



246

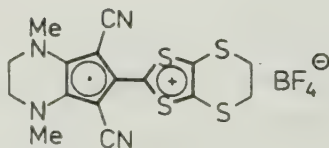


von 245 auf 246 in diesen abnehmen. Die Grundzustände von 236a,b und 232 werden also am besten durch die Strukturen 236aA bzw. 236bA und 238A dargestellt.



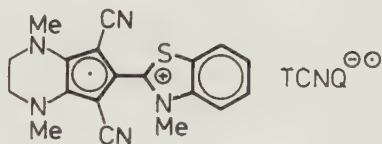
236aA: $X = \text{I}_3$

236bA: $X = \text{BF}_4$



238A

Im Spektrum des TCNQ-Komplexes 244 ist bei $\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 842 nm (4.57) die längstwellige Bande des TCNQ-Radikalanions zu sehen. Der Grad des Charge-Transfers läßt sich aus dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der Bande bei 842 nm von 244 (ϵ = 36700) und der bei 845 nm des Lithiumsalzes von TCNQ (ϵ = 43500)^{218b} berechnen. Unter Vernachlässigung der geringen Absorption des Radikalkations von 244 (ϵ = 1000; s. bei 236a,b) bei 842 nm (227a und neutrales TCNQ absorbieren in diesem Spektralbereich nicht) errechnet sich für 244 ein Radikalanion- bzw. Radikalkationanteil von 82%. 244 ist daher zutreffender als TCNQ-Komplexsalz 244A mit hohem Charge-Transferanteil zu betrachten. Im TTF-TCNQ-Komplexsalz beträgt der Radikalanionenanteil 59%²²⁵.



244A

Vom Dikationsalz 239 konnte wegen der leichten Reduzierbarkeit durch Wasserspuren in Acetonitril kein Spektrum erhalten werden (das aufgenommene Spektrum war identisch mit dem des Radikalkationsalzes 238). In Schwefelsäure erscheint ein intensives (!) längstwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 724 nm (4.40).

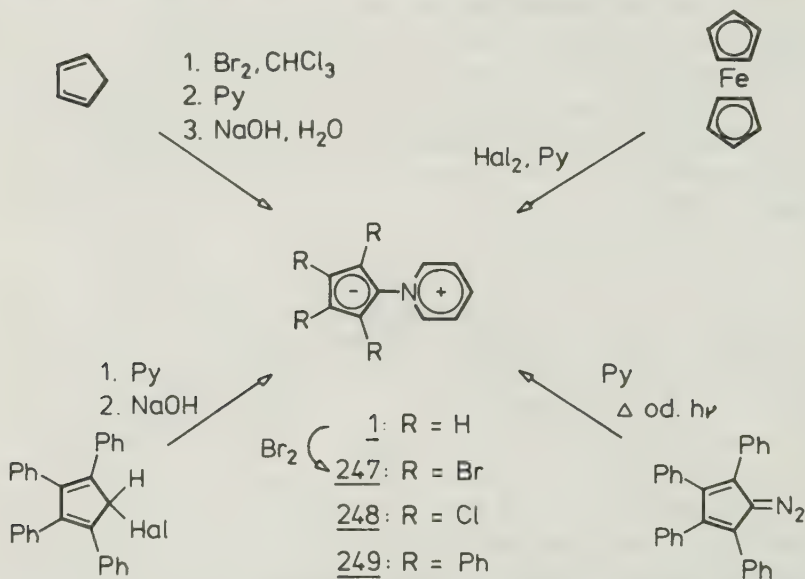
¹H-NMR-Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren der Radikalkationsalze 236a,b, 238 und 244 werden keine Signale beobachtet. Das Spektrum des Dikationsalzes 239 zeigt drei breite Singulettts (s. Tab. 46), die den jeweiligen Protonen nicht zugeordnet werden konnten.

4. Donor-akzeptor-substituierte (1-Pyridinio)cyclopentadienide

4.1. Bisherige Synthesewege zu (1-Pyridinio)cyclopentadieniden

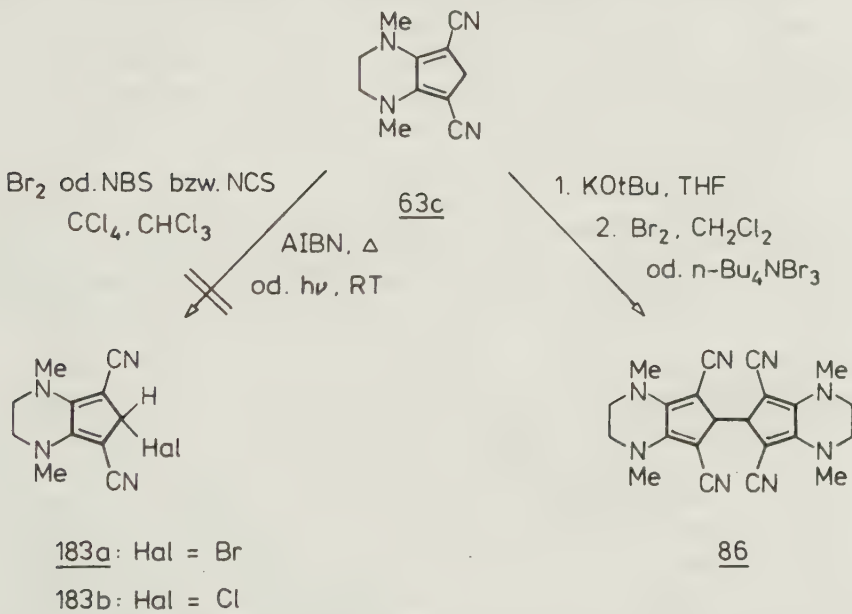
(1-Pyridinio)cyclopentadienide^{11,12} sind bisher auf vier verschiedenen Wegen hergestellt worden. Der Grundkörper 1¹⁰ wird



ausgehend vom Cyclopentadien über das 3,5-Dibromcyclopenten und 1-[4-(1-Pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridinium-dibromid erhalten (10% Ausbeute). 247^{19c,d} kann entweder durch Bromierung von 1 (22% Ausbeute) oder besser aus Ferrocen, Pyridin und Brom (25% Ausbeute)²²⁷ synthetisiert werden. Die Herstellung von 248^{19d} gelingt mit der letztgenannten Methode (2.5% Ausbeute). Für die Synthese von Phenyl-(1-pyridinio)cyclopentadieniden wie zum Beispiel 249^{19e,g,j,k} bieten sich sowohl die Umsetzungen von Halogen-phenylcyclopentadienen mit Pyridin als auch die Reaktion zwischen Diazo-phenylcyclopentadienen und Pyridin an (mäßige bis sehr gute Ausbeuten).

4.2. Versuche zur Herstellung von Halogencyclopentadienen

Die Bromierung des Cyclopentadiens 63c zu 183a gelang mit N-Bromsuccinimid und Brom in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform weder thermisch in Gegenwart von Azodiisobutyronitril (AIBN) (es fand Zersetzung statt) noch mit Licht (keine Reaktion). Auch die Chlorierung von 63c zu 183b mit N-Chlorsuccin-

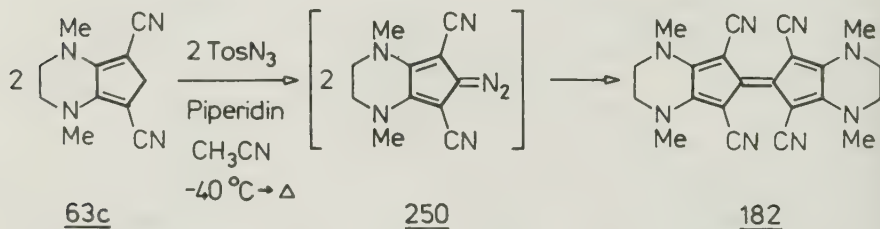


imid blieb erfolglos. Stellt man aus 63c zunächst das Kaliumcyclopentadienid 75 her und setzt dieses dann mit Brom oder Tetra-n-butyl-ammonium-tribromid in Tetrahydrofuran/Methylenchlorid um, erfolgt wie mit Iod (s. unter 2.1.4.2) Oxidation zum Dimeren 86 (50-80% Rohausbeute). Diese Versuche stützen die Vermutung (s. unter 3.1.2), daß 183a, b nicht stabil sind.

4.3. Versuche zur Herstellung von Diazocyclopentadienen

4.3.1. Reaktion von 63c mit Tosylazid

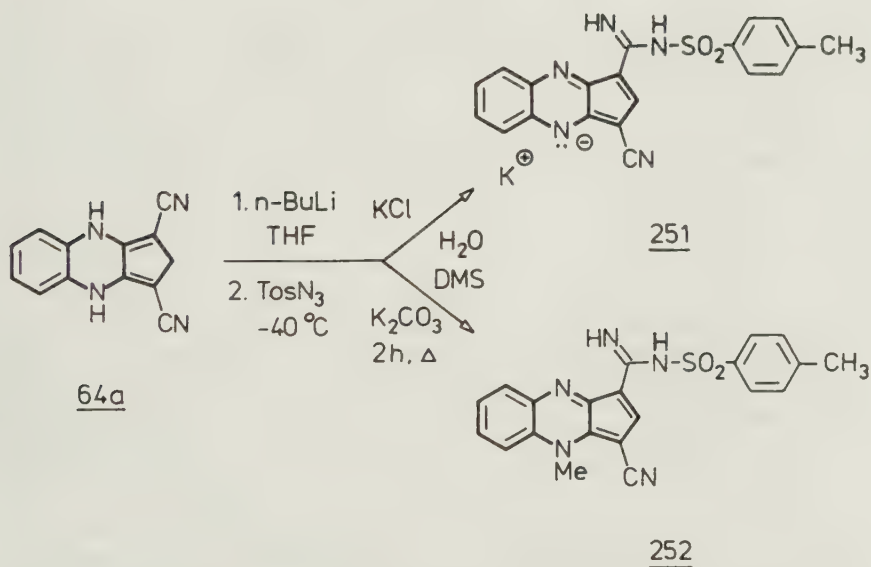
Eine bewährte Methode zur Herstellung von Diazoverbindungen²²⁸ ist die Diazogruppenübertragung²²⁹ mit Tosylazid. Analog zu den Synthesen von Diazocyclopentadien²³⁰ und 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien²³⁰ wurde das Cyclopentadien 63c mit Tosylazid²³¹ in Gegenwart von Piperidin als Base in Acetonitril umgesetzt. Die Reaktionslösung färbt sich beim Erwärmen auf -10°C violettrot. Nach einstündigem Erhitzen der Lösung zum Sieden unter Rückfluß isoliert man das Fulvalen 182 in 83% Ausbeute.



Unterbricht man die Reaktion bei Raumtemperatur, kann ein Feststoff isoliert werden, der sich mit der gleichen Farbe wie 182 löst, aber in Aceton besser löslich ist als 182. Das IR-Spektrum dieses Feststoffs ähnelt dem von 182. Da es keine Diazobande enthält, kann es sich bei dem Feststoff nicht um das Diazocyclopentadien 250 handeln. Um 250 bei tiefer Temperatur abzufangen, wurde zu der roten Suspension, die beim Zutropfen einer Tosylazidlösung zu einer Suspension des Cyclopentadienids 75 (Lithiumsalz) entstand, Triphenylphosphin bzw. Pyridin bei -70°C gegeben. In beiden Fällen konnte kein reines Produkt isoliert werden.

4.3.2. Reaktionen von 63a,b und 64a mit Tosylazid

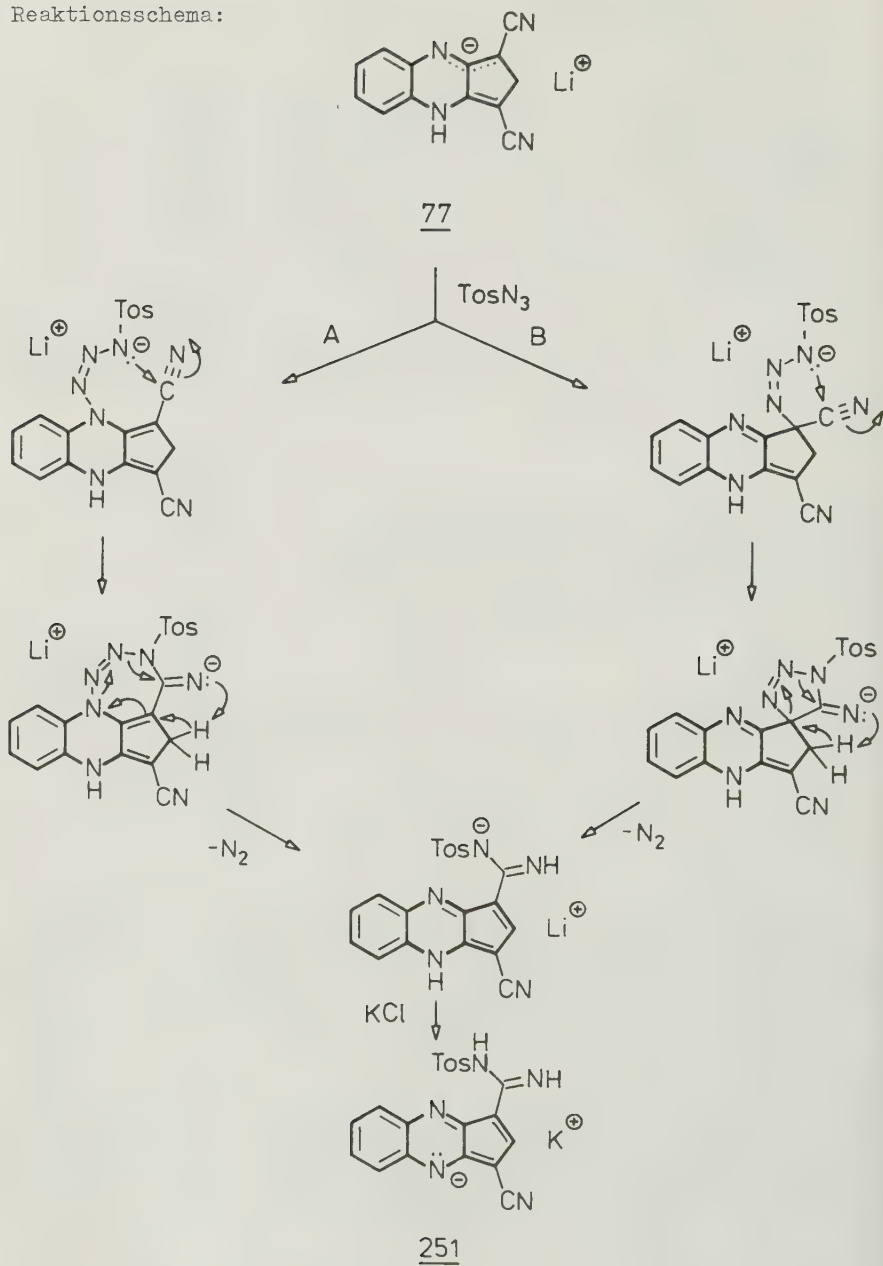
Setzt man 64a mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran um und gibt anschließend bei -40°C Tosylazid zu, entsteht ein roter Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Gasentwicklung auflöst (orangene Lösung). Nach Kationenaustausch mit Kaliumchlorid in wäßriger Lösung erhält man das orangefarbene Kaliumsalz 251 (sehr hohe Rohausbeute). Die



Elementaranalyse von 251 ist nicht ganz korrekt. Arbeitet man nach der Tosylazidzugabe mit Dimethylsulfat unter Zusatz von Kaliumcarbonat auf, erhält man die methylierte Verbindung 252. Sie kristallisiert in violetten, verfilzten Nadelchen (37% Ausbeute).

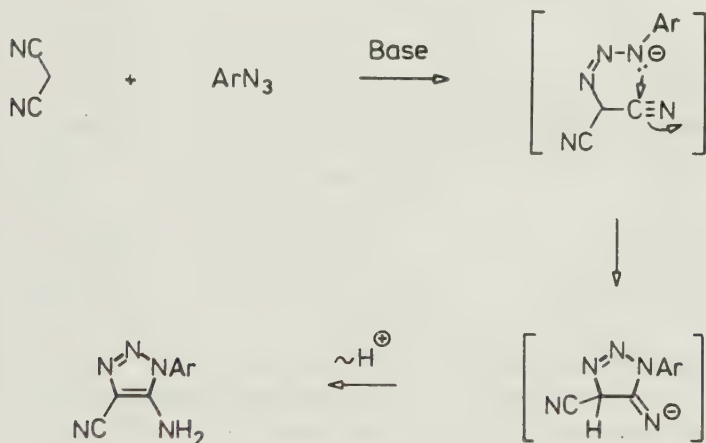
Die Reaktion könnte nach folgendem Schema abgelaufen sein: 64a wird an einer Aminogruppe deprotoniert (s. unter 2.1.2). Das entstandene Enaminanion 77 kann entweder am Stickstoffatom (Weg A) oder am cyansubstituierten C-Atom (Weg B; s. Reaktions-

Reaktionsschema:



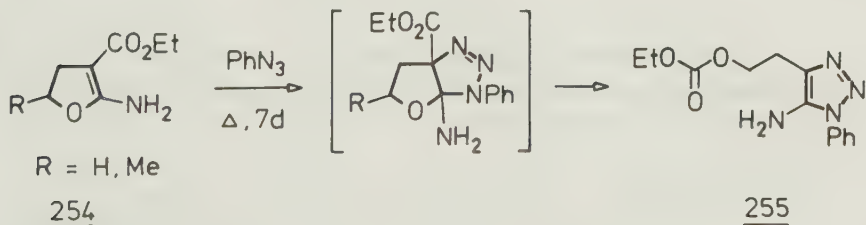
schema) mit Tosylazid reagieren. Das negative Tosyl-Stickstoffatom würde dann mit der Cyangruppe einen Siebenring (Weg A) bzw. Fünfring (Weg B) schließen. Unter Abspaltung von Stickstoff und Protonenwanderung entstünde endlich 251.

Diese Reaktion ähnelt der zwischen Malodinitril und Arylaziden in Gegenwart von Base (Alkoholat oder Triethylamin) zu 5-Amino-1-aryl-1,2,3-triazol-4-carbonitrilen 252²³².

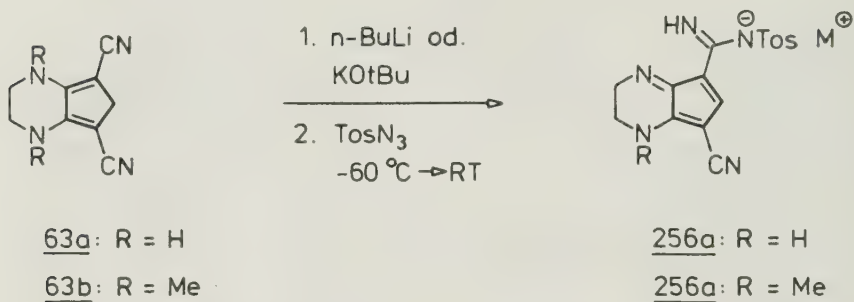


253

Die von H. Wamhoff und P. Sohár²³³ beschriebene Reaktion zwischen 2-Amino-4,5-dihydro-3-furancycrbonsäureethylestern 254 und Phenylazid verläuft nach einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit nachfolgender Umlagerung zum Triazol 255.



Bei der Umsetzung der Cyclopentadiene 63a,b mit n-Butyllithium bzw. Kalium-tert-butylat in Tetrahydrofuran zu den Anionen und deren Reaktion mit Tosylazid bei -60°C beobachtet man zunächst orangegelbe Lösungen, die sich beim Erwärmen über 0°C violett färben und bei Raumtemperatur braun aussehen. Offensichtlich findet ab 0°C eine Zersetzung der vermutlichen Reaktionsprodukte 256a,b statt. Versuche, die Reaktionsprodukte



bei tiefen Temperaturen zu isolieren, wurden nicht unternommen. Die Zersetzlichkeit der zu erwartenden Produkte 256a,b steht in Einklang mit den unter 2.3.4 beschriebenen Ergebnissen.

4.3.3. Spektroskopische Daten von 251 und 252

Die spektroskopischen Daten von 251 und 252 sind in Tabelle 47 enthalten.

IR-Spektrum

Das IR-Spektrum von 252 zeigt eine N-H-Bande bei $\nu = 3416\text{ cm}^{-1}$ und erwartungsgemäß nur eine Cyanbande ($\nu = 2208\text{ cm}^{-1}$). Das Spektrum der entsprechenden Verbindung 118 enthält zwei Cyanbanden ($\nu = 2207, 2213\text{ cm}^{-1}$).

UV/VIS-Spektrum

Das längstwellige Absorptionsmaximum im Elektronenspektrum

Tabelle 47: Spektroskopische Daten von 251 und 252

Verb.	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)
<u>252</u>	3416 m (N-H) 2208 m (C≡N) 1617 s (C=N) 1590 m 1514 s 1478 s	(DMF) (CH ₃ CN) 543 (3.47) 517 376 (4.18) 371 361 s (4.05) 331 311 (4.62) 265 277 (4.68) 226
	¹ H-NMR δ [ppm]	
<u>251</u>	([D ₆]DMSO) 2.33 (s; 3H, CH ₃) 7.25 (AA'BB'-Signal, A-Teil als d, $\underline{J}$ =8 Hz; 2H, Tos-3-H, -5-H) 7.78 (AA'BB'-Signal, B-Teil als d, $\underline{J}$ =8 Hz; 2H, Tos-2-H, -6-H) 7.78 (mc; 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H) 7.98 (s; 1H, NH-SO ₂ -) 8.38 (s; 1H, 2-H) 9.30 (s; 1H, HN=C)	
<u>252</u>	([D ₆]DMSO) (CF ₃ COOD) (D ₂ SO ₄) 2.35 2.51 1.90 (s; 3H, CH ₃) 4.66 4.94 4.53 (s; 3H, NCH ₃) 7.28 7.48 6.83 (AA'BB'-Signal, A-Teil als d, $\underline{J}$ =8 Hz; 2H, Tos-3-H, -5-H) 7.78 8.00 7.20 (AA'BB'-Signal, B-Teil als d, $\underline{J}$ =8 Hz; 2H, Tos-2-H, -6-H) 8.12 8.34 7.90 (mc; 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H) 8.65 9.05 8.53 (s; 1H, 2-H)	

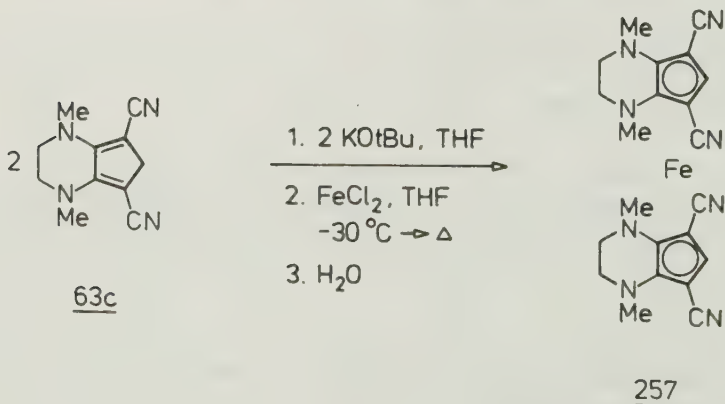
von 252 ($\lambda_{\max} = 517 \text{ nm}$ (CH_3CN)) erscheint kürzerwellig als das von 118 ($\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 527 \text{ nm}$ (3.39) (CH_3CN)). In Dimethylformamid ist die Bande im Spektrum von 252 bathochrom verschoben ($\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 543 \text{ nm}$ (3.47)).

¹H-NMR-Spektren

Das Signal des Fünfringprotons im Spektrum von 251 erscheint erwartungsgemäß bei höherem Feld als das 2-H-Signal im Spektrum von 252. Die δ -Werte dieser Protonen stimmen mit denen der Fünfringprotonen von 117 und 118 (s. Tab. 15) gut überein. Das Amidinprotonensignal fehlt im Spektrum von 252, was wegen der Schwerlöslichkeit in Dimethylsulfoxid auf dem schlecht aufgelösten Spektrum beruhen dürfte. In [D]Trifluoressigsäure und [D₂]Schwefelsäure dürfte ein rascher N-H-Austausch stattfinden.

4.4. Versuch zur Herstellung eines Ferrocens

1,1'-Bis(dimethylamino)ferrocen entsteht bei der Umsetzung von Lithium-bis(dimethylamino)cyclopentadienid und Eisen(II)-chlorid in Tetrahydrofuran^{99,234}. Das Kaliumcyclopentadienid 75, hergestellt aus dem Cyclopentadien 63c und Kalium-tert-butylat in Tetrahydrofuran, wurde auf die gleiche Weise umgesetzt. Es reagiert mit wasserfreiem Eisen(II)-chlorid in Tetra-

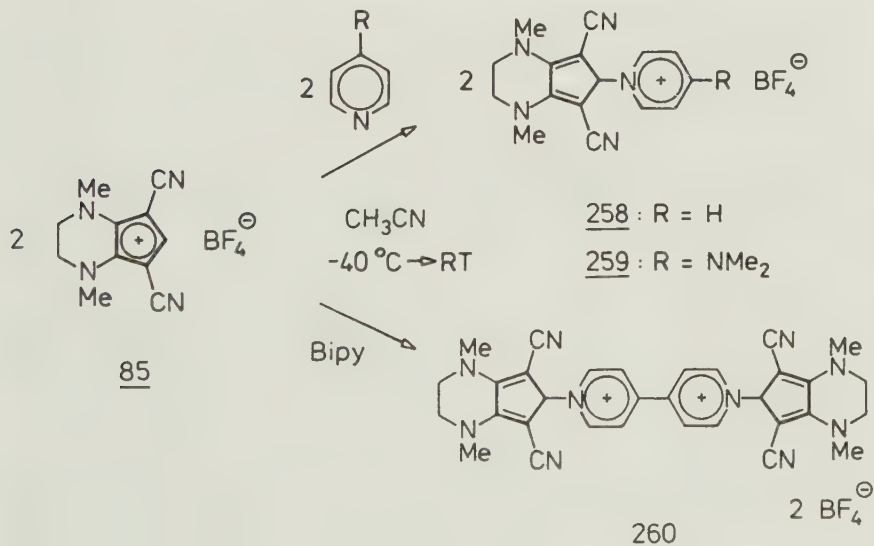


hydrofuran zu einem bräunlichen Feststoff, der extrem luftempfindlich ist (Violettanfärbung). Nach wäßriger Aufarbeitung wurde das Ausgangsmaterial 63c isoliert. Anstatt des Ferrocens 257 wird möglicherweise ein Eisensalz des Cyclopentadienids 75 gebildet. Das Fe^{2+} -Ion könnte auch mit einem Stickstoffatom der Cyanreste, das eine hohe negative π -Nettoladung trägt (s. Tab. 6), koordiniert vorliegen. Versuche, 257 auf andere Weise herzustellen, wurden nicht unternommen.

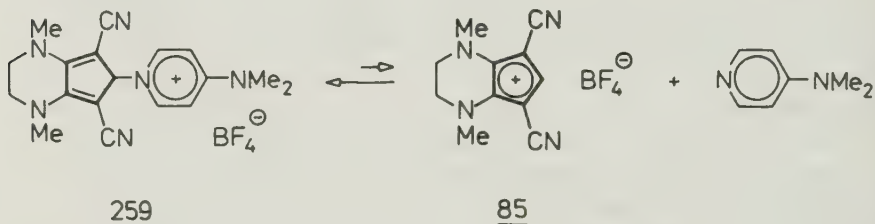
4.5. Umsetzungen des Cyclopentadienylkationsalzes 85 mit Pyridinen - ein neuer Syntheseweg zu (1-Pyridinio)cyclopentadieniden

4.5.1. Herstellung von Cyclopentadienylpyridiniumsalzen

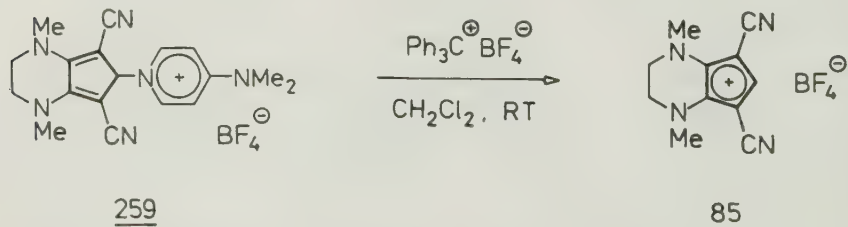
Das Cyclopentadienylkationsalz 85 reagiert mit Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und 4,4'-Bipyridin in Acetonitril schon bei -40°C zu den Salzen 258, 259 und 260. Man erhält 258 als hellbeigefarbene, durchscheinende Kristalle in 36% Aus-



beute, 259 als farblose Kristalle in 73% Ausbeute. Die geringe Ausbeute (15%) von 260, ein orangegelbes Pulver, ist auf große Verluste beim Umkristallisieren zurückzuführen. Die im festen Zustand stabilen Salze 258-260 reagieren in Lösung empfindlich auf Wasserspuren und zersetzen sich beim Erwärmen in Lösung. Rotviolettfröbung zeigt die Bildung des Fulvalens 182 an. Lösungen von 258 und 259 in konzentrierter Schwefelsäure sind grün; 260 löst sich mit blauer Farbe. Im Falle von 259 wurde die Bildung des Cyclopentadienyliums Salzes 85 elektronenspektroskopisch nachgewiesen. Dieser Befund läßt sich mit der Annahme eines Gleichgewichts in Lösung zwischen 85 und DMAP auf der einen und 259 auf der anderen Seite erklären. Schwefelsäure

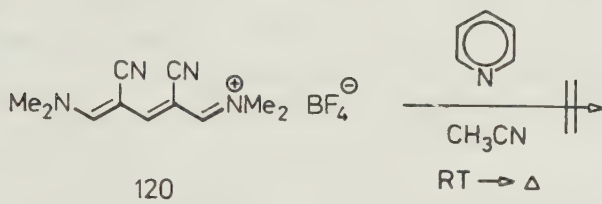


protoniert DMAP und verschiebt so das Gleichgewicht auf die rechte Seite. Die Annahme eines solchen Gleichgewichts erklärte auch die Empfindlichkeit der Salzlösungen gegenüber Wasser. Die Reaktion zwischen 259 und Triphenylmethylium-tetrafluoroborat¹¹⁵ in Methylenchlorid zu 85 spricht ebenfalls für das Vorliegen eines Gleichgewichts. 85 wird in 83% Rohausbeute erhalten und ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



Das Pentamethincyaninsalz 120 reagiert im Gegensatz zu 85

in Acetonitril nicht mit Pyridin. Hier zeigt sich ein weiteres Mal die größere Reaktivität des antiaromatischen Cyclopentadienyliumsals 85 im Vergleich zu dem nicht aromatischen Penta-methincyaninsalz 120.



4.5.2. Spektroskopische Daten von 258, 259 und 260

Die spektroskopischen Daten von 258, 259 und 260 sind in der Tabelle 48 zusammengestellt.

IR-Spektren

Die Cyanbanden in den Spektren von 258-260 erscheinen bei geringfügig größeren Wellenzahlen als die Cyanbande im Spektrum des Cyclopentadiens 63c.

UV/VIS-Spektren

258-260 (λ_{max} = 390-394 S, 364-366 nm) absorbieren längerwellig als 63c (λ_{max} = 357 S, 340 S, 310 nm). Im Spektrum von 260 beobachtet man noch eine Endabsorption, die bis 550 nm, mit zwei Schultern bei 440 nm und 470 nm, reicht und die orangegelbe Farbe verursachen dürfte.

^1H -NMR-Spektren

Mit zunehmender Akzeptorstärke des Pyridinrestes in 258-260 verschieben sich in der angegebenen Reihenfolge deren N-Methyl-, N-Methylenprotonensignale und insbesondere deren Fünfringprotonensignale zu tieferem Feld.

Tabelle 48: Spektroskopische Daten von 258, 259 und 260

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>258</u>	2185 m (C $\equiv$ N) 1623 s 1480 w 1124 m 1084 s 1040 m $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} (\text{BF}_4)$	394 S (3.31) 364 (3.57) 319 (4.14) 305 (4.28) 293 (4.22) 248 S (4.05) 223 (4.31)
<u>259</u>	2183 s (C $\equiv$ N) 1644 s 1636 s 1576 m 1125 s 1084 s $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} (\text{BF}_4)$	390 S (3.34) 366 (3.58) 320 (4.48) 307 (4.62) 296 (4.53) 217 (4.37)
<u>260</u>	2184 s (C $\equiv$ N) 1624 s 1558 w 1120 m 1084 s $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} (\text{BF}_4)$	470 S 440 S 394 S 366 320 306 294 268 226

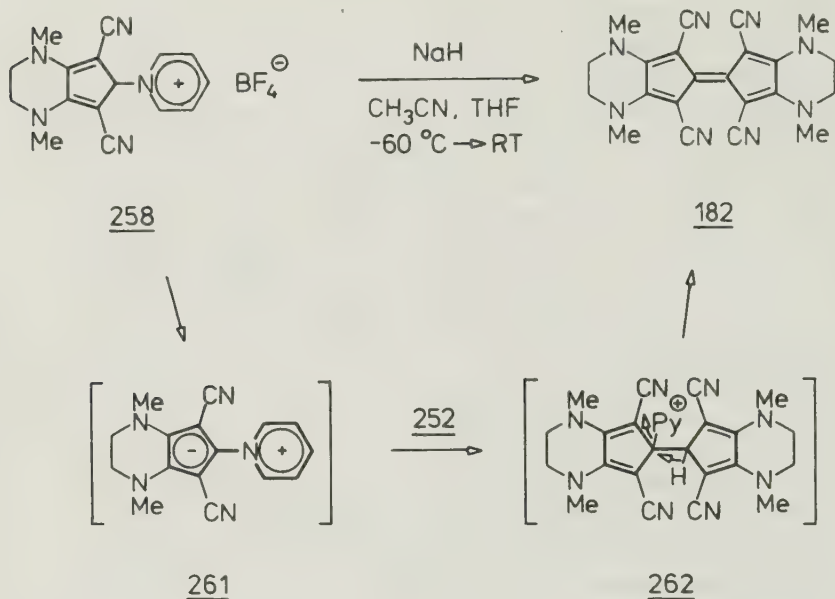
Fortsetzung der Tabelle 48:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]
<u>258</u>	$([\text{D}_6]\text{DMSO})$ (CD_3CN) 3.25 3.29 (s; 6H, NCH_3) 3.49 3.45 (s; 4H, NCH_2) 6.41 5.98 (s; 1H, 6-H) 8.21 8.03 (t; 2H, β -Pyridin-H) 8.68 8.54 (t; 1H, γ -Pyridin-H) 9.15 8.78 (d; 2H, α -Pyridin-H)
<u>259</u>	$([\text{D}_6]\text{DMSO})$ 3.24 (s; 12H, NCH_3) 3.45 (s; 4H, NCH_2) 5.94 (s; 1H, 6-H) 7.00 (d, $\underline{J}=8$ Hz; 2H, β -Pyridin-H) 8.25 (d, $\underline{J}=8$ Hz; 2H, α -Pyridin-H)
<u>260</u>	$([\text{D}_6]\text{DMSO})$ 3.28 (s; 12H, NCH_3) 3.53 (s; 8H, NCH_2) 6.50 (s; 2H, 6-H, 6'-H) 8.70 (d, $\underline{J}=6$ Hz; 4H, β -Pyridin-H) 9.38 (d, $\underline{J}=6$ Hz; 4H, α -Pyridin-H)

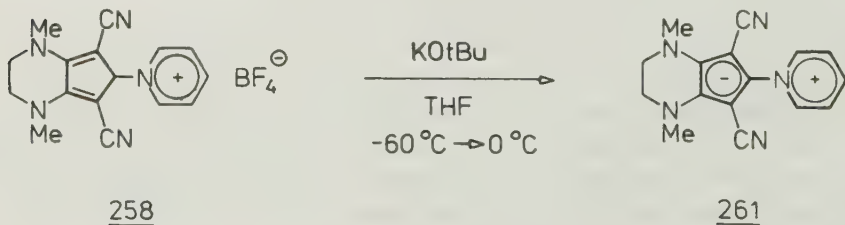
4.5.3. Deprotonierung der Salze 258, 259 und 260

Versetzt man eine Natriumhydrid-Suspension in Acetonitril/Tetrahydrofuran bei -60°C mit 258 und läßt dann die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen, so isoliert man das Fulvalen 182 in 67% Ausbeute. Zur Erklärung dieser Reaktion darf zunächst die Bildung des Ylids 261 angenommen werden. 261 könnte dann

mit 258 zu 262 reagieren, das mit Base deprotoniert und unter Austritt des Pyridinrestes das Fulvalen 182 liefern würde.

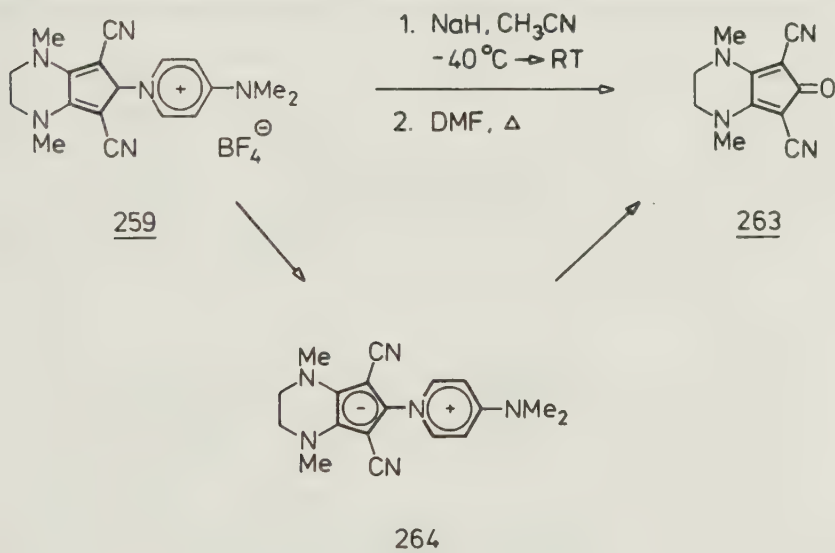


Verwendet man Kalium-tert-butylat als Base in Tetrahydrofuran, so erhält man nach Zugabe von 258 bei -60 °C eine tiefblaue Lösung. Nach Erwärmen auf 0 °C kann ein schwarzblauer Feststoff isoliert werden, der noch verunreinigt ist und nicht gereinigt werden konnte. Aufgrund des für Pyridinio-cyclopentadienide typischen solvatochromen Verhaltens ist zu schließen, daß es sich bei dem schwarzblauen Feststoff um das Ylid 261

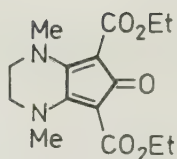


handelt. Lösungen von 261 in Acetonitril sind rot, in Tetrahydrofuran blau und in Tetrachlorkohlenstoff grün, wobei die Acetonitrillösungen stabiler zu sein scheinen als die Tetrahydrofuranlösungen und diese wiederum stabiler als die in Tetrachlorkohlenstoff. 261 ist nur unter Schutzgas stabil. Bei Luftzutritt zersetzt es sich rasch unter Rotviolettfärbung der Lösung, was die Bildung des Fulvalens 182 anzeigt, das auch dünnstschichtchromatographisch nachgewiesen werden kann.

259 läßt sich mit Natriumhydrid in Acetonitril zu einer orangefarbenen Substanz umsetzen, die beim Erhitzen in Dimethylformamid in das Cyclopentadienon 263 übergeht. Bei dem isolierten Zwi-

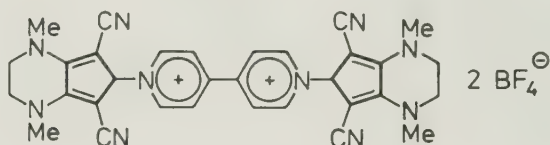


schenprodukt dürfte es sich um das Ylid 264 handeln. 263 kristallisiert beim Abkühlen der Dimethylformamidlösung in orangefarbenen Nadeln aus (61% Ausbeute). 263 ist wie das donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienon 92¹¹³ eine sehr stabile Verbindung.

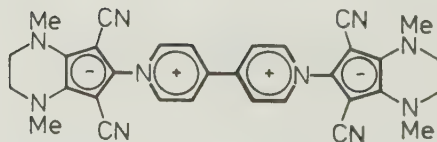
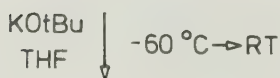


92

Bei der Umsetzung von 260 mit Kalium-tert-butylat in Tetrahydrofuran entsteht ein sehr schwerlöslicher, schwarzblauer Feststoff, der sehr luftempfindlich ist. Es dürfte sich um das Bisylid 265 handeln, das aber nicht näher untersucht worden ist. Ylide des Typs 265 sind bisher nicht bekannt.



260



265

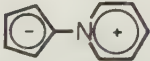
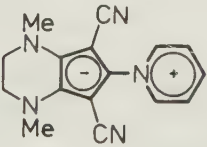
4.5.4. Spektroskopische Daten von 261 und 263

Die UV/VIS-Daten von 261 sind in Tabelle 49 enthalten.

Tabelle 49: UV/VIS-Daten von 261

Verb.	UV/VIS $\lambda_{\max}$ [nm]	
<u>261</u>	(CH ₃ CN)	(CCl ₄)
	518	724
	373 S	519
	311	375 S
	228	311

Tabelle 50: Längstwellige Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ))
von 1 und 261

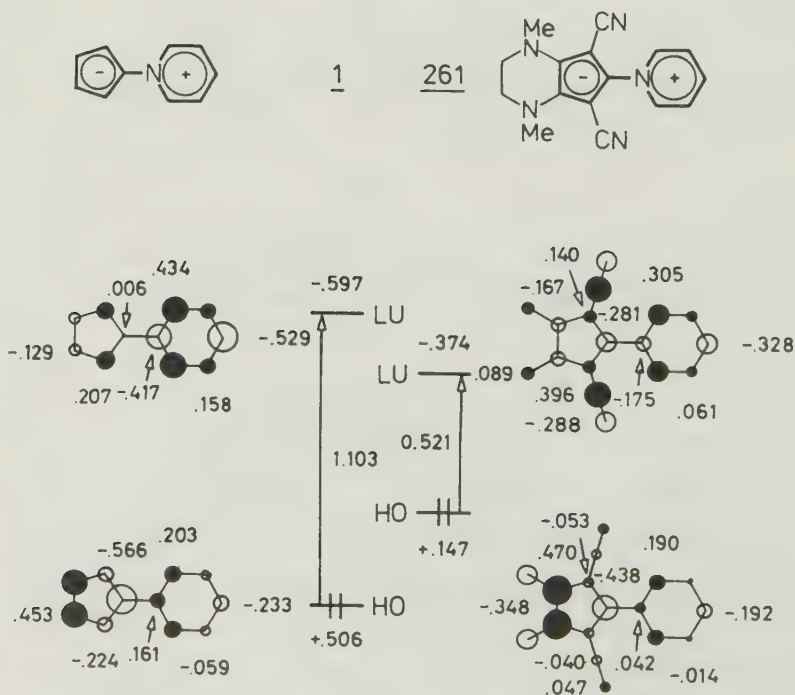
 <u>1</u> 543 (CCl₄) 496 (4.09) (CH₃CN)	 <u>261</u> 724 (CCl₄) 518 (CH₃CN)
--	--

UV/VIS-Spektren

Die qualitativen Elektronenspektren von 261 wurden von

wasserfreien Lösungen, die unter Argon in Küvetten gefüllt wurden, aufgenommen. Das Ylid 261 zeigt eine ausgeprägte negative Solvatochromie. Die längstwellige Absorptionsbande wird beim Übergang vom polaren Acetonitril ($\lambda_{\max} = 518 \text{ nm}$) zum unpolaren Tetrachlorkohlenstoff ($\lambda_{\max} = 724 \text{ nm}$) um $\Delta\lambda = 206 \text{ nm}$ bathochrom verschoben. Beim (1-Pyridinio)cyclopentadienid (1)^{19b} beobachtet man eine weniger stark ausgeprägte Solvatochromie (s. Tab. 50).

Abbildung 27: Grenzorbitale von 1 und 261 nach HMO¹⁸ (Hückel-Koeffizienten $c_{\text{HOMO},\mu}$, $c_{\text{LUMO},\mu}$, HOMO-LUMO-Abstand $\Delta E_{\pi} [\text{B}]; \alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 1.5 \text{ B}, \alpha_{\text{N}}(\text{C}=\text{N}) = \alpha_{\text{C}} + 1.0 \text{ B}, \beta_{\text{CN}} = \beta_{\text{CC}}$)



Wegen der Stabilisierung des Grundzustands von 261 gegenüber dem angeregten Zustand in Acetonitril dürfte auch das HOMO energetisch abgesenkt sein, was die größere Stabilität von 261 in Acetonitril erklären würde.

Abbildung 27 zeigt die Grenzorbitale von 1 und 261. Das HOMO von 261 liegt erwartungsgemäß (s. Einleitung) energetisch höher als das von 1. Dies sollte eine leichtere Oxidierbarkeit von 261 zur Folge haben, was auch tatsächlich beobachtet wird. Das LUMO von 261 liegt energetisch tiefer als das von 1.

Bemerkenswert ist, daß die längstwellige Absorptionsbande von 261 einen wesentlich geringeren Charge-Transfer-Charakter hat als die von 1. Er beträgt nach den Gleichungen^{226b}

$$\text{CT-Charakter (in Prozent)} = 100 |\Sigma^{\text{Do}} \Delta q_{\mu}^*| = 100 |\Sigma^{\text{A}} \Delta q_{\mu}^*|$$

Donorteil Akzeptorteil

$$\Delta q_{\mu}^* (\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}) = q_{\mu}^* - q_{\mu} = c_{\text{LU},\mu}^2 - c_{\text{HO},\mu}^2$$

q_{μ}^* = Ladungsdichte an der Stelle μ im angeregten Zustand

q_{μ} = Ladungsdichte an der Stelle μ im Grundzustand

$\Delta q_{\mu}^* (\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO})$ = Änderung der Ladungsdichte beim Elektronenübergang vom HOMO in das LUMO

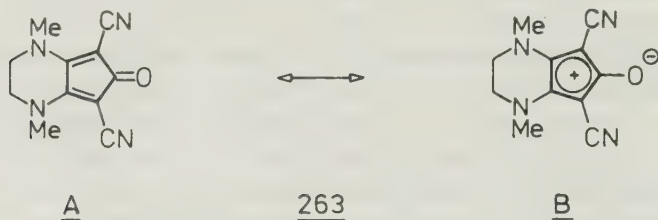
bei 1 71% und bei 261 nur 22%. Offensichtlich treten bei 261 die Cyanreste in Konkurrenz zum Pyridinrest (s. Abb. 27).

Die spektroskopischen Daten des Cyclopentadienons 263 sind in Tabelle 51 enthalten.

IR-Spektrum

Im IR-Spektrum von 263 beobachtet man wie in den Spektren der Cyclopentadienyliums Salze 85 und 96 und der Kaliumcyclopentadienide 74, 75 und 76 zwei Cyanbanden ($\nu = 2203, 2195 \text{ cm}^{-1}$). Die Carbonylfrequenz von 263 ($\nu = 1663 \text{ cm}^{-1}$) erscheint bei kleineren Wellenzahlen als beispielsweise die von Tetracyclon²³⁵ ($\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$), stimmt aber mit der des donor-akzeptor-substi-

tuieren Cyclopentadienons 92¹¹³ ($\nu = 1661 \text{ cm}^{-1}$) gut überein. Die Verschiebung der Carbonylbande ist dem Anteil der dipolaren Grenzstruktur 263B am Grundzustand zuzuschreiben.



UV/VIS-Spektrum

Die längstwellige Bande im Spektrum von 263 erscheint bei $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 468 \text{ nm} (2.41)$ (DMF) und hat nur eine geringe Intensität. 92¹¹³ absorbiert bei praktisch gleicher Wellenlänge ($\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 466 \text{ nm} (2.62)$ (CHCl_3)).

Tabelle 51: Spektroskopische Daten von 263

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (DMF) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>263</u>	2203 s (C=N)	468 (2.41)
	2195 s (C=N)	328 (4.33)
	1663 m (C=O)	313 (4.41)
	1628 s (C=C)	301 S (4.24)
	¹ H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]	
	3.34 (s; 6H, NCH_3)	
	3.61 (s; 4H, NCH_2)	

¹H-NMR-Spektrum

Die N-Methyl- und N-Methylenprotonen von 263 ($\delta = 3.34$ und $\delta = 3.61$) sind entschirmter als die des 4-Nitrophenylfulvens 199 ($\delta = 3.38$ und $\delta = 3.40$), was ebenfalls für eine Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur 263B am Grundzustand spricht. Die Signale der gleichen Protonen im Spektrum von 92¹¹³ erscheinen bei $\delta = 3.23$ und $\delta = 3.53$ (CDCl₃).

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Geräte

^1H -Kernresonanzspektrometer WP 80 (Bruker; 80 MHz), für die Hochtemperaturmessungen: XL-100 (Varian; 100 MHz)

^{13}C -Kernresonanzspektrometer WP 80 (Bruker; 80 MHz)

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Perkin-Elmer),
Modell IFS 45 (Bruker)

UV/VIS-Spektrometer DMR 10 (Zeiss), Lambda 3 (Perkin-Elmer)

Cyclisches Voltammeter CV 18 (Bioanalytical Systems Inc.)

Schmelzpunktmeßgerät SMP-20 (Büchi), Mikroskopheiztisch Thermo-
var BHT (Reichert)

Allgemeine experimentelle Hinweise

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Alle Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff durchgeführt.

Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte, wenn nicht anders angegeben, nach Standardvorschriften^{236,237}.

- 1) Dikalium-3,5-dicyan-2,5-cyclopentadien-1,2-diolat (53) und 4,5-Dihydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitril (9)

Zu einer Lösung von 56.1 g (0.50 mol) KOtBu und 36.5 g (33.9 ml; 0.25 mol) destilliertem Oxalsäurediethylester in 300 ml wasserfreiem THF wurden 23.5 g (23.7 ml; 0.25 mol) Glutaronitril, in 150 ml THF gelöst, langsam bei Raumtemp. zuge- tropft (KPG-Rührer!). Die Suspension wurde noch eine 1/2 h lang gerührt. Der Feststoff wurde abgesaugt, mit THF gewaschen und scharf abgesaugt. (Für Umsetzungen kann dieses THF-haltige Roh- produkt eingesetzt werden.) Nach 3tägigem Stehenlassen an der Luft erhielt man ein gelbliches Pulver (Rohausb. 56.0 g (100%) 53). Davon wurden 22.4 g (0.10 mol) in 200 ml THF suspendiert und bei -10 °C mit 100 ml (0.20 mol) 2 N Schwefelsäure versetzt. Nach 1.5stdg. Rühren wurde filtriert und das Filtrat mit 300 ml Ether versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt (8.8 g Rohprodukt; Schmp. 212 °C). Das Rohprodukt wurde mit 25 ml Essigester 10 h lang heiß extrahiert. Nach Abkühlen der Suspen- sion wurde der Feststoff abgesaugt. Ausb. 6.67 g (45%); farbloses Pulver, Schmp. 222 °C (aus viel Essigester) (Lit.^{20d} 225 °C (Zers.)).

$C_7H_4N_2O_2$
(148.1)

Ber.	C 56.76	H 2.72	N 18.91
Gef.	C 56.95	H 2.97	N 18.91

- 2) 4,5-Dimethoxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitril (54)

Eine Suspension von 22.4 g (0.10 mol) 53 und 44.4 g (0.30 mol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat^{126a} in 400 ml wasserfreiem Acetonitril (oder Nitromethan) wurden 5 h lang bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Feststoff abgesaugt und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde mit Phosphatpufferlösung versetzt. Nach 10min. Rühren wurde ein Feststoff abgesaugt, der getrocknet und mit Ether 30 h lang heiß extrahiert wurde. Beim Entfernen des Ethers fiel das reine Produkt aus.

Ausb. 7.90 g (45%); farblose Mikrokristalle, Schmp. 184-186 °C (aus Isopropanol).

$C_9H_8N_2O_2$
(176.2)

Ber. C 61.55 H 4.55 N 15.82
Gef. C 61.43 H 4.82 N 15.87

3) 5-Anilino-4-hydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitril (58)

Eine Lösung von 0.30 g (2.0 mmol) 9 und 0.19 g (2.0 mmol) Anilin in 5 ml Ethanol wurden 30 min lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die nach dem Abkühlen erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 0.16 g (36%); beigefarbene Kristalle, Schmp. 175 °C (Zers.).

$C_{13}H_9N_3O$
(223.2)

Ber. C 69.95 H 4.06 N 18.82
Gef. C 70.20 H 4.20 N 18.97

4) Benzylammonium-5-(N-benzylamino)-2,4-dicyan-1,4-cyclopentadien-1-olat (59)

Eine Lösung von 0.15 g (1.0 mmol) 9 und 0.21 g (2.0 mmol) Benzylamin in 3 ml 2,2,2-Trifluorethanol wurden unter N_2 20 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Überschichten der abgekühlten Lösung mit Ether fiel ein Feststoff aus, der zweimal aus Acetonitril umkristallisiert wurde.

Ausb. 0.10 g (29%); hellbraune Nadeln, Schmp. 152 °C.

$C_{21}H_{20}N_4O$
(344.4)

Ber. C 73.23 H 5.85 N 16.27
Gef. C 73.54 H 5.99 N 16.03

5) 1,2,3,4-Tetrahydro-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitril (63a)

Zu einer eisgekühlten Suspension von 2.24 g (10.0 mmol) 53 und 0.67 ml (10.0 mmol) Ethylendiamin in 25 ml Methanol wurden 10.0 ml (20.0 mmol) 2 N HCl getropft. Nach 30 min. Rühren der

Suspension bei Raumtemp. wurde ein Feststoff abgesaugt, der mit Methanol und Ether gewaschen und dann trocken gesaugt wurde. Der Feststoff wurde in 50 ml 140 °C heißes Ethylenglykol unter N₂ eingetragen. Die Lösung ließ man nach 10 min langsam auf Raumtemp. abkühlen. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen und trocken gesaugt. Ausb. 0.79 g (46%); farblose Nadelchen, Schmp. 245-248 °C.

C ₉ H ₈ N ₄	Ber.	C 62.78	H 4.68	N 32.54
(172.2)	Gef.	C 62.58	H 4.71	N 32.46

6) 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitril (63b)

Wie unter 5) beschrieben aus 4.49 g (20.0 mmol) 53 und 1.76 g (20.0 mmol) N-Methylethylendiamin in 100 ml Methanol; 20.0 ml (40.0 mmol) 2 N HCl; 60 ml Ethylenglykol.

Ausb. 1.74 g (47%); farblose verfilzte Nadeln, Schmp. 174 °C (Zers. unter Violettfärbung).

C ₁₀ H ₁₀ N ₄	Ber.	C 64.50	H 5.41	N 30.09
(186.2)	Gef.	C 64.66	H 5.51	N 30.13

7) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitril (63c)

Wie unter 5) beschrieben aus THF-haltigem Dikaliumsalz 53 (0.25 mol) und 22.0 g (26.6 ml; 0.25 mol) N,N'-Dimethyl-ethylen-diamin in 350 ml Methanol; 250 ml (0.50 mol) 2 N HCl; 5 min lang in 400 ml 140 °C heißem Ethylenglykol erhitzt.

Ausb. 26.0 g (52%); farblose Nadeln, Schmp. 248 °C (Zers. unter Violettfärbung).

C ₁₁ H ₁₂ N ₄	Ber.	C 65.98	H 6.04	N 27.98
(200.2)	Gef.	C 65.75	H 5.96	N 27.97

8) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-diphenyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitril (63d)

2.96 g (20.0 mmol) 9 und 4.24 g (20.0 mmol) Dianilinoethan wurden 1 d lang in 30 ml 2,2,2-Trifluorethanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von wenig hellem Niederschlag dekantiert und die Lösung mit 5 ml Ethanol versetzt. Im Kühlschrank (0 °C) kristallisierten feine Nadeln aus, die abgesaugt und mit Pentan gewaschen wurden (2.56 g).
Ausb. 2.25 g (35%); farblose Nadeln (aus Toluol), Schmp. 259 °C (langsame Zers. ab 200 °C).

$C_{21}H_{16}N_4$	Ber. C 77.76	H 4.97	N 17.27
(324.4)	Gef. C 78.02	H 5.11	N 17.02

Die Mutterlauge wurde bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt 0.90 g grünliche Nadeln (Schmp. 254-258 °C), deren IR-Spektrum mit dem der farblosen Nadeln identisch war.

9) 4,9-Dihydro-2H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-1,3-dicarbonitril (64a)

a) Zu einer Suspension von 22.4 g (0.10 mol) 53 und 10.8 g (0.10 mol) o-Phenylendiamin in 230 ml Ethanol wurden 100 ml (0.20 mol) 2 N HCl bei Raumtemp. getropft. Nach 15min. Rühren wurde die Suspension 30 min lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ein gelber Feststoff abgesaugt, der mit Ethanol, Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen wurde.

Ausb. 12.65 g (57%); gelbe Mikrokristalle; orangegelbe glänzende Kristallflitter (aus Diethylenglykolmonomethylether), Zers. ab 250 °C.

$C_{13}H_8N_4$	Ber. C 70.90	H 3.66	N 25.44
(220.2)	Gef. C 70.89	H 3.89	N 25.14

b) 0.44 g (3.0 mmol) 9 und 0.32 g (3.0 mmol) o-Phenylendiamin wurden 1/2 h lang in 8 ml Ethanol unter N₂ unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension wurde ein gelber Feststoff abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen. Ausb. 0.55 g (83%); gelbe Mikrokristalle.

10) 4,9-Dihydro-4,9-dimethyl-2H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-1,3-dicarbonitril (64b)

1.48 g (10.0 mmol) 9 und 1.36 g (10.0 mmol) N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin²³⁸ wurden in 25 ml wasserfreiem Methanol unter N₂ 1/2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde ein gelber Feststoff abgesaugt. Ausb. 1.9 g (77%); gelbe Mikrokristalle, Zers. ab 150 °C.

C ₁₅ H ₁₂ N ₄	Ber.	C 72.56	H 4.87	N 22.57
(248.3)	Gef.	C 72.64	H 5.12	N 22.33

11) Kalium-1,3-dicyan-4,5-dimethoxy-cyclopentadienid (74)

Zu einer Lösung von 0.22 g (2.0 mmol) KOTBu in 25 ml wasserfreiem Ether wurden unter Argon bei -20 °C 0.35 g (2.0 mmol) 54 gegeben. Nach 30min. Rühren bei -20 °C wurde der Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. von Lösungsmittelresten befreit.

Ausb. 0.40 g (93%); hellrosa Pulver, Schmp. 173 °C (Zers.).

C ₉ H ₇ KN ₂ O ₂	Ber.	C 50.45	H 3.29	N 13.07
(214.3)	Gef.	C 50.07	H 3.32	N 12.83

12) Kalium-5,7-dicyan-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-6-id (75)

Zu einer Lösung von 1.23 g (11.0 mmol) KOTBu in 50 ml wasserfreiem Ether und 20 ml THF wurden unter Argon bei -20 °C 2.00 g (10.0 mmol) 63c gegeben. Nach 1stdg. Rühren bei -20 °C wurde

der Feststoff über eine Umkehrfritte abgesaugt, mit Ether/THF, dann mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. von Lösungsmittelresten befreit.

Ausb. 2.10 g (88%); schmutzig grüngelbliches Pulver, Schmp. 185 °C (Zers.).

$C_{11}H_{11}KN_4$
(238.3)

Ber. C 55.44 H 4.65 N 23.51
Gef. C 53.93 H 4.97 N 23.40

13) Kalium-1,3-dicyan-4,9-dihydro-4,9-dimethyl-2H-cyclopenta-[2,3-b]chinoxalin-2-id (76)

Zu einer Lösung von 0.45 g (4.0 mmol) KOtBu in 10 ml wasserfreiem Ether und 10 ml THF wurden unter Argon bei -20 °C 0.98 g (3.9 mmol) 64b gegeben. Nach 45min. Rühren bei -20 °C wurde die Lösung über eine Umkehrfritte abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Ether versetzt, wobei sich ein gelbes Öl abschied, das nach kräftigem Rühren oder nach Abkühlen zu einem Feststoff erstarrte. Dieser wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. von Lösungsmittelresten befreit. Es wurde ein beigefarbenes Pulver erhalten, das durch Spuren von Luftsauerstoff ein blaugrünes Aussehen erhielt.

$C_{15}H_{11}KN_4$
(286.4)

14) Kalium-1,3-dicyan-4,9-dihydro-2H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-4-id (77)

Zu einer Lösung von 0.19 g (1.7 mmol) KOtBu in 5 ml wasserfreiem Ether und 3 ml wasserfreiem THF wurden unter N_2 0.35 g (1.6 mmol) 64a gegeben. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der Feststoff über eine Umkehrfritte abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. bei 50 °C von Lösungsmittelresten befreit. Es wurde ein gelbes Pulver erhalten.

$C_{13}H_7KN_4$ (258.3)

15) 5,7-Dicyan-2,3-dihydro-1,4-dimethyl-1H-cyclopenta[2,3-b]-pyrazin-4-ylidium-tetrafluoroborat (85)

a) 29.35 g (88.9 mmol) Triphenylmethylium-tetrafluoroborat¹¹⁵ und 17.02 g (85.0 mmol) 63c wurden in 250 ml wasserfreiem Methylenchlorid 5 h lang unter N₂ bei Raumtemp. gerührt, wobei ein grüner Feststoff ausfiel. Dieser wurde über eine Umkehrfritte abgesaugt, dreimal mit je 50 ml Methylenchlorid, dann mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Ausb. 22.85 g (94%); grünes Pulver, Schmp. 160 °C (Zers.).

C₁₁H₁₁BF₄N₄
(286.0)

Ber. C 46.19 H 3.88 N 19.59
Gef. C 45.91 H 4.25 N 19.34

b) Eine Lösung von 0.96 g (2.4 mmol) 259 und 0.78 g (2.4 mmol) Triphenylmethylium-tetrafluoroborat¹¹⁵ in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde 3 h lang bei Raumtemp. gerührt, wobei ein Feststoff ausfiel, der abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet wurde.

Rohausb. 0.57 g (83%); grünes Pulver, die Substanz stimmt laut ¹H-NMR-Spektrum mit der unter a) beschriebenen überein.

16) 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-1,1',4,4'-tetramethyl-6,6'-bi(6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin)-5,5',7,7'-tetracarbonitril (86)

a) 8.30 g (41.4 mmol) 63c wurden bei -20 °C zu einer Lösung von 4.65 g (41.4 mmol) KOtBu in 120 ml wasserfreiem THF gegeben. Nach 30min. Rühren wurde die gelbe Lösung auf -55 °C abgekühlt und 5.25 g (20.7 mmol) Iod portionsweise zugegeben. Nach Erwärmung auf Raumtemp. wurde ein Feststoff abgesaugt, der mit THF und Methanol gewaschen, in Wasser suspendiert, wieder abgesaugt und mit Isopropanol und Ether gewaschen wurde (7.25 g). Das farblose Pulver wurde aus 120 ml Nitromethan umkristallisiert.

Ausb. 6.76 g (82%); farblose Mikrokristalle, Zers. ab 230 °C

unter Rotviolettffärbung.

$C_{22}H_{22}N_8$	Ber.	C 66.31	H 5.56	N 28.12
(398.5)	Gef.	C 66.31	H 5.60	N 28.33

b) Zu einer eisgekühlten Lösung von 0.57 g (2.0 mmol) 85 in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 0.74 g (2.0 mmol) Tetra-n-butylammoniumiodid gegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurde ein farbloser Feststoff abgesaugt, der mit wenig Acetonitril und Ether gewaschen wurde. Rohausb. 0.24 g (60%); fast farbloses Pulver, Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der unter a) beschriebenen.

c) Zu einer auf $-40^{\circ}C$ gekühlten Lösung von 0.62 g (2.6 mmol) 75 in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wurden unter N_2 0.76 g (2.7 mmol) 85 gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde ein gelblicher Feststoff abgesaugt (1.12 g), der aus 17 ml Nitromethan umkristallisiert wurde. Ausb. 0.45 g (43%); gelbliche Kristalle, Substanz stimmt laut IR-Spektrum mit der unter a) beschriebenen überein.

d) Zu einer auf $-20^{\circ}C$ gekühlten Lösung von 0.48 g (4.3 mmol) KOTBu in 6 ml wasserfreiem THF wurden unter N_2 0.86 g (4.3 mmol) 63c gegeben. Nach Abkühlen der Lösung auf $-40^{\circ}C$ wurden 0.68 g (0.22 ml; 4.3 mmol) Brom in 6 ml wasserfreiem Methanol langsam zugetropft. Die Reaktionslösung ließ man auf Raumtemp. erwärmen. Ein farbloser Feststoff wurde abgesaugt, mit kaltem Methanol gewaschen, dann mit Wasser digeriert, davon abgesaugt und mit Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen (0.48 g). Das Rohprodukt wurde aus ca. 10-15 ml Glykol (bis auf $160^{\circ}C$ erhitzt) umkristallisiert. Ausb. 0.41 g (52%); fast farblose Mikrokristalle, Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der unter a) beschriebenen.

e) Zu einer auf $-40^{\circ}C$ gekühlten Lösung von 0.41 g (3.7 mmol) KOTBu in 9 ml wasserfreiem THF wurden 0.72 g (3.6 mmol) 63c zugegeben. Diese kalte Lösung wurde zu einer Lösung von 1.76 g

(3.7 mmol) Tetra-n-butylammoniumtribromid in 8 ml THF bei Raumtemp. getropft. Es wurde ein Feststoff abgesaugt, der mit Wasser digeriert, dann abgesaugt und mit Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen wurde.

Rohausb. 0.58 g (81%); farbloses Pulver, Substanz stimmt laut IR-Spektrum mit der unter a) beschriebenen überein.

17) 1,3-Dicyan-4,9-dimethyl-4H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-9-ylidium-tetrafluoroborat (96)

3.50 g (10.6 mmol) Triphenylmethylium-tetrafluoroborat¹¹⁵ und 2.48 g (10.0 mmol) 64b wurden in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid 5 h lang bei Raumtemp. unter N₂ gerührt, wobei ein dunkler Feststoff ausfiel. Dieser wurde über eine Umkehrfritte abgesaugt, mit Methylenchlorid und Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Das erhaltene dunkelgrüne Pulver wurde in 45 ml wasserfreier Ameisensäure gelöst. Die Lösung wurde unter N₂ filtriert und vorsichtig zunächst mit 5 ml Ameisensäure, dann mit 90 ml wasserfreiem Diisopropylether überschichtet. Nach 2tägigem Stehen bei Raumtemp. wurde ein Kristallbrei unter N₂ abgesaugt, zweimal mit Ameisensäure/Diisopropylether (5:9), dann zweimal mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Ausb. 2.34 g (70%); schwarzviolette Kristallsplitter, Zers. ab 245 °C.

C₁₅H₁₁BF₄N₄
(334.1)

Ber.	C 53.93	H 3.32	N 16.77
Gef.	C 53.90	H 3.38	N 16.58

18) 4H-Cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-1,3-dicarbonitril (116)

Eine Lösung von 7.21 g (32.7 mmol) 64a und 7.72 g (34.0 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ) in 100 ml wasserfreiem Methanol wurde 1 h lang im Eisbad gerührt, wobei ein Pulver ausfiel, das abgesaugt und mit eiskaltem Methanol und

Ether gewaschen wurde.

Ausb. 6.72 g (94%); violettrotes Pulver, Schmp. > 360 °C.

$C_{13}H_6N_4$	Ber.	C 71.55	H 2.77	N 25.67
(218.2)	Gef.	C 71.41	H 2.85	N 25.62

19) Kalium-1,3-dicyan-4H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-4-id (117)

Zu einer Lösung von 0.53 g (5.0 mmol) Natriumcarbonat in 75 ml Wasser wurden 1.09 g (5.0 mmol) 116 gegeben. Nach Erwärmen auf 60 °C wurde die Lösung heiß filtriert. Das Filtrat wurde mit 1.4 g (19 mmol) Kaliumchlorid versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde ein orangegelber Feststoff abgesaugt, der mit eiskaltem Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen und 6 h bei 200 °C im Ölpumpenvek. getrocknet wurde. Ausb. 1.29 g (100%); orangegelbe Mikrokristalle, Schmp. > 360 °C.

$C_{13}H_5KN_4$	Ber.	C 60.92	H 1.97	N 21.86
(256.3)	Gef.	C 61.03	H 2.24	N 21.93

20) 4-Methyl-4H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-1,3-dicarbonitril (118)

6.72 g (30.8 mmol) 116, 5.0 g (36 mmol) Kaliumcarbonat und 6.81 g (3.0 ml; 48.0 mmol) Methyliodid wurden in 100 ml Aceton 2 d lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension wurde ein Pulver abgesaugt, das mit Aceton gewaschen und in einer Phosphatpufferlösung suspendiert wurde. Absaugen des Feststoffs und Waschen mit Aceton und Methylenchlorid lieferten ein violettes Pulver (5.77 g), das noch mit einer gelben Substanz verunreinigt war. Nach Umkristallisieren aus 400 ml DMF wurden feine verfilzte violette Nadeln erhalten. Ausb. 3.16 g (44%); verfilzte violette Nadelchen, Zers. ab 300 °C.

$C_{14}H_8N_4$	Ber.	C 72.40	H 3.47	N 24.12
(232.4)	Gef.	C 72.55	H 3.64	N 24.09

21) 2,4-Dicyan-5-dimethylamino-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-tetrafluoroborat (120)

Zu 3.34 g (10.1 mmol) Triphenylmethylium-tetrafluoroborat¹¹⁵ in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. 2.04 g (10.0 mmol) 126 gegeben. Nach 15min. Rühren wurde ein Pulver abgesaugt, das mit Methylenchlorid gewaschen wurde (2.67 g; Schmp. 243-245 °C). Umkristallisation erfolgte durch Übersichten einer Lösung des Pulvers in 27 ml wasserfreiem Nitromethan mit wasserfreiem Ether.
Ausb. 2.30 g (79%); blaßgelbe Kristalle, Schmp. 250-252 °C (Zers. ab 230 °C).

$C_{11}H_{15}BF_4N_4$
(290.1)

Ber. C 45.55 H 5.21 N 19.31
Gef. C 45.63 H 5.26 N 19.28

22) 2,4-Bis(dimethylaminomethyliden)pentandinitril (126)

Zu 2.82 g (2.84 ml; 30.0 mmol) Glutaronitril in 30 ml wasserfreiem DMF wurden 10.5 g (12.4 ml; 60.0 mmol) tert-Butyloxybis(dimethylamino)methan gegeben. Nach 5stdg. Erhitzen auf 80 °C wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 50 ml Ether versetzt und 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Es wurde ein gelblicher Feststoff abgesaugt und mit Ether gewaschen (3.47 g; Schmp. 181-183 °C). Umkristallisation erfolgte aus 90 ml Methanol. Nach Einengen der Mutterlauge und Umkristallisation des daraus gewonnenen Rückstands wurde eine 2. Fraktion erhalten.
Ausb. 3.37 g (55%); farblose Spieße, Schmp. 183-184 °C (Lit.¹²⁹ 181-182 °C).

$C_{11}H_{16}N_4$
(204.3)

Ber. C 64.68 H 7.89 N 27.43
Gef. C 64.58 H 8.00 N 27.44

23) 2,4-Dicyan-5-dimethylamino-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-iodid (129)

0.58 g (2.0 mmol) 120 und 0.78 g (2.1 mmol) Tetra-n-butylammoniumiodid wurden in 10 ml wasserfreiem Acetonitril bei Raumtemp. unter N₂ 1/2 h lang gerührt, wobei ein voluminöser, gelber Niederschlag entstand, der abgesaugt, mit wenig Acetonitril und dann mit Ether gewaschen wurde.

Ausb. 0.42 g (64%); gelbes Pulver, Schmp. 257 °C (ab 245 °C langsame Zers.).

C₁₁H₁₅IN₄
(330.2)

Ber. C 40.02 H 4.58 N 16.97
Gef. C 41.30 H 4.90 N 15.03

24) 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbonitril (132)

0.41 g (2.0 mmol) 126 und 0.30 g (4.0 mmol) Ammoniumacetat wurden 15 min lang in Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Lösung bis zu einem Öl eingeeengt, das mit Wasser versetzt wurde. Nach Abkühlen der erhaltenen Suspension auf 0 °C wurde ein Pulver abgesaugt, das mit Wasser gewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet wurde.

Ausb. 0.13 g (50%); farbloses Pulver, Schmp. 198-200 °C (Lit.¹⁴⁰ 205-206 °C), Substanz stimmt laut ¹H-NMR-Spektrum mit der in der Literatur¹⁴⁰ beschriebenen überein.

25) 3,5-Pyridindicarbonitril (133)

0.58 g (2.0 mmol) 120 wurden mit 2.40 g (40 mmol) Harnstoff unter Zugabe von 0.72 g (0.72 ml; 40 mmol) Wasser und 3 Tropfen 2 N HCl im Ölbad 1 h lang bei 160 °C erhitzt (Steigrohr). Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese mit Wasser versetzt. Die Lösung wurde zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformphasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt.

Rohausb. 0.20 g (77%); gelbliches Pulver, Schmp. 100-101 °C (Lit.¹⁴² 111-113 °C), Substanz stimmt laut ¹H-NMR-Spektrum mit der in der Literatur¹⁴² beschriebenen überein.

26) 4-(Dimethylaminomethyliden)-2-formyl-2-pentendinitril (134)

a) Eine Suspension von 0.58 g (2.0 mmol) 120 in 10 ml Acetonitril wurde mit 0.16 g (0.17 ml; 2.1 mmol) Pyridin versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte ein Feststoff aus, der abgesaugt und mit Acetonitril und Ether gewaschen wurde.

Ausb. 0.21 g (60%); gelbe Kristallflitter, Schmp. 259-260 °C (ab 245 °C langsame Zers.).

$C_9H_9N_3O$	Ber.	C 61.70	H 5.18	N 23.99
(175.2)	Gef.	C 61.65	H 5.23	N 23.74

Die Substanz kann aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert werden.

b) Nebenprodukt bei der Herstellung von 135a (s. unter 27)).

27) Dimethylammonium-2,4-dicyan-5-oxo-1,3-pentadien-1-olat (135a)

1.04 g (3.6 mmol) 120 wurden 10 min lang in 30 ml Ethanol und 6 ml Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurden feine verfilzte gelbe Nadeln abgesaugt, die analysenrein waren.

Ausb. 0.15 g (24%); feine gelbe Nadelchen, Schmp. 259-260 °C (Zers. ab 245 °C), die Substanz ist laut Mischschmp. mit der unter 26) beschriebenen identisch (Mischschmp. 259-260 °C (Zers.)). Das Filtrat wurde an der Luft stehengelassen. Während des Verdunstens des Lösungsmittels schieden sich gelbe Nadeln ab, die abgesaugt wurden.

Ausb. 0.26 g (38%); gelbe Nadeln, Schmp. 125-127 °C.

$C_9H_{11}N_3O_2$	Ber.	C 55.95	H 5.74	N 21.75
(193.2)	Gef.	C 55.53	H 5.85	N 20.30

28) Natrium-2,4-dicyan-5-oxo-1,3-pentadienolat-dihydrat (135b)

0.58 g (2.0 mmol) 120 wurden 1 h lang bei Raumtemp. in 5 ml Wasser und 2.0 ml (4.0 mmol) 2 N NaOH gerührt. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde mit wenig kaltem Wasser, dann mit Isopropanol und Ether gewaschen (0.22 g) und anschließend aus 6 ml Acetonitril/1 ml Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.12 g (29%); leuchtend gelbe Nadelchen, Schmp. 264 °C (Zers.).

$C_7H_7N_2NaO_4$
(206.1)

Ber. C 40.79 H 3.42 N 13.59
Gef. C 41.37 H 3.39 N 13.45

29) 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-1,1',4,4'-tetramethyl-6,6'-bi[cyclopenta[2,3-b]pyrazin]-5,5',7,7'-tetracarbonitril-yliden (182)

a) Zu einer Suspension von 5.98 g (15.0 mmol) 86 in 100 ml wasserfreiem THF wurden unter N_2 19.5 ml (31.2 mmol) 1.6 M n-BuLi/Hexan bei -70 °C getropft. Die gelbe Suspension wurde 1.5 h bei 0 °C gerührt und nach Abkühlen auf -60 °C mit 3.81 g (15.0 mmol) Iod versetzt. Ein blaues Pulver wurde abgesaugt (5.40 g; Schmp. 312 °C) und aus 200 ml N-Methylpyrrolidinon umkristallisiert.

Ausb. 3.90 g (66%); grünglänzende prismenförmige Kristalle, Schmp. 317-318 °C.

$C_{22}H_{20}N_8$
(396.5)

Ber. C 66.65 H 5.08 N 28.26
Gef. C 66.51 H 5.15 N 28.28

b) Eine Lösung von 0.57 g (2.0 mmol) 85 in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wurde unter N_2 mit 0.42 g (2.0 mmol) Tetraethylammoniumbromid (über P_2O_5 getrocknet) versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der kristalline Feststoff wurde abgesaugt und mit Acetonitril und Ether gewaschen. Ausb. 0.30 g (76%); grünglänzende prismenförmige Kristalle, Substanz stimmt laut IR-Spektrum mit der unter a) beschriebenen überein.

c) Wie unter b) beschrieben aus 0.14 g (0.5 mmol) 85 und 0.06 g (0.6 mmol) Tetramethylammoniumchlorid in 10 ml wasserfreiem Acetonitril.

Ausb. 0.02 g (20%); dunkelgrüne Mikrokristalle, Substanz stimmt laut IR-Spektrum mit der unter a) beschriebenen überein.

d) Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 0.27 g (1.4 mmol) 63c und 0.27 g (1.4 mmol) Tosylazid²³¹ in 5 ml wasserfreiem Acetonitril wurden unter N_2 0.12 g (0.14 ml; 1.4 mmol) Piperidin gegeben. Man ließ die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmen und erhitzte dann kurz bis zum Sieden, wobei aus der rot-violetten Lösung ein Feststoff ausfiel, der nach Abkühlen der Lösung abgesaugt wurde.

Ausb. 0.23 g (83%); grünglänzende Mikrokristalle, Substanz stimmt laut IR-Spektrum mit der unter a) beschriebenen überein.

e) Zu einer auf -60°C gekühlten Suspension von 0.05 g (2.1 mmol) Natriumhydrid in 10 ml wasserfreiem Acetonitril/ 5 ml wasserfreiem THF wurden unter N_2 0.76 g (2.1 mmol) 258 gegeben. Man ließ die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmen. Nach 5 h wurde ein Feststoff abgesaugt.

Rohausb. 0.28 g (67%); grüne Mikrokristalle, Substanz stimmt laut IR-Spektrum mit der unter a) beschriebenen überein.

30) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-6-(1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-5,7-cyclopenta[2,3-b]pyrazindicarbonitril-6-yl)-1,4-dimethyl-6-cyclopenta[2,3-b]pyrazinium-tetrafluoroborat (185)

Zu einer Lösung von 0.23 g (2.0 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wurden unter N_2 0.78 g (2.0 mmol) 182 gegeben, wobei eine Gasentwicklung auftrat und die Lösung sich für eine kurze Zeit blau färbte. Nach Rühren der Suspension über Nacht bei Raumtemp. wurde ein Feststoff abgesaugt.

Ausb. 0.57 g (60%); dunkelgrüne metallisch schimmernde Mikrokristalle, Schmp. ab 272 °C (Zers.).

$C_{22}H_{20}BF_4N_8$
(483.3)

Ber. C 54.68 H 4.17 N 23.19

Gef. C 54.74 H 4.45 N 23.27

31) 6-Benzyliden-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitril (197)

0.60 g (3.0 mmol) 63c und 0.32 g (0.30 ml; 3.0 mmol) Benzaldehyd wurden mit 0.03 g (0.3 mmol) Piperidin und 0.04 g (0.6 mmol) Eisessig in 5 ml Benzol 20 h lang unter Rückfluß zum Sieden (Wasserabscheider) erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung und Zugabe von Ether wurde ein ockergelbes Pulver abgesaugt (0.75 g), das aus 20 ml Acetonitril umkristallisiert wurde. Ausb. 0.44 g (51%); orangegelbe verfilzte Nadelchen, Schmp. 228-230 °C.

$C_{18}H_{16}N_4$
(288.4)

Ber. C 74.98 H 5.59 N 19.43

Gef. C 74.91 H 5.69 N 19.27

32) 6-(5-Dimethylamino-1-benzyliden)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitril (198)

0.60 g (3.0 mmol) 63c und 0.45 g (3.0 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd wurden mit 0.03 g (0.3 mmol) Piperidin und 0.04 g (0.6 mmol) Eisessig in 5 ml Benzol 45 min lang unter Rückfluß zum Sieden (Wasserabscheider) erhitzt. Nach Abkühlen wurden rotbraune feine Nadeln abgesaugt (0.75 g), die aus 20 ml Acetonitril umkristallisiert wurden.

Ausb. 0.38 g (38%); orangefarbene Nadeln, Schmp. 213-214 °C.

$C_{20}H_{21}N_5$
(331.4)

Ber. C 72.48 H 6.39 N 21.13

Gef. C 72.50 H 6.33 N 20.85

33) 6-(5-Nitro-1-benzyliden)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3]pyrazin-5,7-dicarbonitril (199)

0.60 g (3.0 mmol) 63c wurden mit 0.45 g (3.0 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd und jeweils einem Tropfen Piperidin und Eisessig in 10 ml Toluol unter N_2 17 h lang unter Rückfluß zum Sieden (Wasserabscheider) erhitzt. Ein dunkelroter Feststoff wurde abgesaugt und aus Nitromethan umkristallisiert.

Ausb. 0.22 g (22%); dunkelrote Kristallspieße, Schmp. 234-236 °C.

$C_{18}H_{15}N_5O_2$
(333.4)

Ber. C 64.86 H 4.54 N 21.01
Gef. C 64.88 H 4.88 N 20.99

34) 6-Dimethylamino-2,3-dimethoxy-1,4-fulvendicarbonitril (203)

a) 0.35 g (2.0 mmol) 54 und 0.32 g (2.2 mmol) DMFA²³⁹ wurden bei Raumtemp. in 5 ml DMF gelöst. Nach eintägigem Rühren wurde das DMF fast vollständig entfernt, der Rückstand mit 30 ml Wasser versetzt, abgesaugt und nach Trocknen aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausb. 0.14 g (30%); ockergelbe Nadeln, Schmp. 120-122 °C.

$C_{12}H_{13}N_3O_2$
(231.3)

Ber. C 62.33 H 5.67 N 18.17
Gef. C 62.32 H 5.51 N 18.22

b) Wie unter a) beschrieben.

Ausb. 0.18 g (39%); grüngelbliche Kristallflitter, Schmp. 125-126 °C, Substanz stimmt laut ^1H -NMR-Spektrum mit der unter a) beschriebenen überein.

35) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-6-(dimethylaminomethyliden)-5,7-cyclopenta[2,3-b]pyrazindicarbonitril (204)

1.20 g (6.0 mmol) 63c wurden mit 1.06 g (7.2 mmol) DMFA²³⁹ in 14 ml wasserfreiem DMF 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde in 100 ml kaltes Wasser gegossen. Der ausgefällte Fest-

stoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet (1.2 g). Mit Cyclohexan wurde nach 6stdg. Heißextraktion ein orangefarbener Feststoff extrahiert. Ausb. 1.0 g (65%); orangefarbenes Pulver, Schmp. 128-130 °C.

$C_{14}H_{17}N_5$	Ber. C 65.86 H 6.71 N 27.43
(255.3)	Gef. C 65.78 H 6.71 N 27.28

36) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-6-(dimethylaminomethyliden)-1,3-cyclopenta[2,3-b]chinoxalindicarbonitril (205)

0.50 g (2.0 mmol) 64b und 0.29 g (2.0 mmol) DMFA²³⁹ wurden in 12 ml wasserfreiem DMF 19 h gerührt. Nach Zugabe von Ether wurde ein Pulver abgesaugt (0.34 g) und aus 100 ml Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 0.07 g (12%); dunkelrote Nädelchen, Schmp. 244-245 °C.

$C_{18}H_{17}N_5$	Ber. C 71.27 H 5.65 N 23.09
(303.4)	Gef. C 71.20 H 5.68 N 23.09

37) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-6,6-[bis(methylthio)methyliden]-5,7-cyclopenta[2,3-b]pyrazindicarbonitril (210a)

Zu einer Suspension von 1.10 g (5.5 mmol) 63c in wasserfreiem THF wurde bei -50 °C die Hälfte einer Lösung von 1.28 g (11.0 mmol) KOtBu in 20 ml THF gegeben. Nach 20min. Rühren wurden 0.33 ml (5.5 mmol) Schwefelkohlenstoff in die gelbe Lösung getropft und die andere Hälfte der Base zugegeben. Die rote Suspension wurde noch mit 0.68 ml (11 mmol) Methyljodid versetzt, auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht stehengelassen. Ein gelber Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen (1.5 g) und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Ausb. 0.73 g (44%); orangefarbene Nadeln, Schmp. 236 °C.

$C_{14}H_{16}N_4S_2$	Ber. C 55.24 H 5.30 N 18.40 S 21.06
(304.4)	Gef. C 55.09 H 5.45 N 18.13 S 21.01

38) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-5,7-cyclopenta[2,3-b]pyrazindicarbonitril-6-yliden-methylen-dithiodiessigsäure-methylester (210b)

Wie unter 37) beschrieben aus 5.11 g (25.5 mmol) 63c in 50 ml THF, 5.91 g (52.7 mmol) KOtBu in 100 ml THF, 1.94 g (1.54 ml; 25.5 mmol) Schwefelkohlenstoff und 1.80 g (4.70 ml; 51.0 mmol) Bromessigsäuremethylester. Nach dem Erwärmen der Lösung auf Raumtemp. wurde 1/2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde in ca. 300 ml eiskalte Ammoniumchloridlösung gegossen. Ein gelber Feststoff wurde abgesaugt, mit eiskaltem Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen (8.87 g (83%); Schmp. 190 °C) und aus 90 ml Glykol (erhitzt bis 140-150 °C) umkristallisiert.

Ausb. 7.61 g (71%); orangefarbene Nadeln, Schmp. 190 °C.

$C_{18}H_{20}N_4O_4S_2$	Ber. C 51.41 H 4.79 N 13.32
(420.5)	Gef. C 51.63 H 5.00 N 13.39

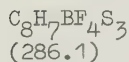
39) 3-Methyl-2-(methylthio)-1,3-benzthiazolium-tetrafluoroborat (212b)

45.3 g (0.25 mol) 2-(Methylthio)-1,3-benzthiazol (222) und 32.1 g (0.255 mol) Dimethylsulfat wurden auf 70 °C erwärmt und 25 min bei 70 °C gehalten, dann kurz auf 150 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die erstarrte Schmelze mit 150 ml gesättigter Natriumtetrafluoroboratlösung versetzt und bei 70 °C gelöst. Es wurden 100 ml Isopropanol zugegeben, und man ließ dann auf 0 °C abkühlen, wobei ein farbloser Kristallbrei ausfiel, der abgesaugt und mit 500 ml eiskaltem Wasser/30 g Natriumtetrafluoroborat, Isopropanol und Ether gewaschen wurde. Ausb. 62.0 g (88%); farblose Nadelchen, Schmp. 172-176 °C.

$C_9H_{10}BF_4NS_2$	Ber. C 38.18 H 3.56 N 4.95
(283.1)	Gef. C 38.04 H 3.61 N 4.70

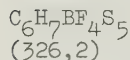
40) 2-(Methylthio)-1,3-benzdithiolium-tetrafluoroborat (224aa)

Zu einer Suspension von 6.70 g (36.4 mmol) 1,3-Benzdithiol-2-thion (223a)^{209d} in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden unter N₂ 5.39 g (36.4 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat^{126a} gegeben. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der Kristallbrei mit wasserfreiem Ether versetzt und dann noch 3 h gerührt. Der Feststoff wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 8.30 g (80%); grüngelbliche Mikrokristalle, Schmp. 152-155 °C.



41) 5,6-Dihydro-2-(methylthio)-1,3-dithiolo[4,5-b][1,4]dithiinium-tetrafluoroborat (224ba)

Eine Suspension von 5.20 g (23.2 mmol) 5,6-Dihydro-1,3-dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-2-thion (223b)^{210a} in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde unter N₂ mit 3.43 g (23.2 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat^{126a} versetzt und noch 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von wasserfreiem Ether wurde der Kristallbrei abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 6.05 g (80%); orangefarbene Mikrokristalle, Schmp. 119-121 °C.



42) 2,4,5-Tris(methylthio)-1,3-dithiolium-tetrafluoroborat (224ca)

Eine Lösung von 6.72 g (29.7 mmol) 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion (223c)^{210a} in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde unter N₂ mit 4.44 g (30.0 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat^{126a} versetzt und noch 18 h bei Raumtemp. ge-

rührt. Nach Überschichten der dunkelroten Lösung mit wasserfreiem Ether schieden sich Kristalle ab, die abgesaugt und mit Ether gewaschen wurden.

Ausb. 7.9 g (80%); orangefarbene Mikrokristalle, Schmp. 123-125 °C.

$C_6H_9BF_4S_5$
(328.2)

43) 2-(3-Methyl-1,3-benzthiazol-2-yliden)-4,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiendicarbonitril (226)

Zu einer auf -20 °C gekühlten Lösung von 0.22 g (2.0 mmol) KOTBu in 10 ml THF wurden unter N_2 0.35 g (2.0 mmol) 54 gegeben. Nach 15min. Rühren wurden 0.57 g (2.0 mmol) 212b zur Lösung gegeben, die über Nacht bei Raumtemp. gerührt wurde. Ein orangefarbener Feststoff wurde abgesaugt, 5 min in heißem Wasser gerührt, heiß abgesaugt und aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 0.40 g (62%); orangefarbene prismenförmige Kristalle, Schmp. 257-259 °C.

$C_{17}H_{13}N_3O_2S$
(323.4)

Ber.	C 63.14	H 4.05	N 12.99	S 9.91
Gef.	C 63.25	H 4.08	N 13.04	S 9.89

44) 6-(3-Methyl-1,3-benzthiazol-2-yliden)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-5,7-cyclopenta[2,3-b]pyrazindicarbonitril (227a)

Wie unter 40) beschrieben aus 6.39 g (31.9 mmol) 63c, 3.58 g (31.9 mmol) KOTBu in 100 ml THF, 9.03 g (31.9 mmol) 212b. Die tiefrote Lösung wurde auf Raumtemp. erwärmt und 15 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde ein Pulver abgesaugt, das aus 150 ml Nitromethan umkristallisiert wurde. Ausb. 6.27 g (57%); grünglänzende prismenförmige Kristalle, Schmp. 248-250 °C.

C₁₉H₁₇N₅S
(347.4)

Ber. C 65.68 H 4.93 N 20.16
Gef. C 65.56 H 5.01 N 20.29

45) 6-(3-Methyl-1,3-benzthiazol-2-yliden)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-diphenyl-5,7-cyclopenta[2,3-b]pyrazindicarbonitril
(227b)

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 0.22 g (2.0 mmol) K_{OT}Bu in 10 ml wasserfreiem THF wurden 0.65 g (2.0 mmol) 63d gegeben. Nach 15 min. Rühren wurde die Lösung mit 0.57 g (2.0 mmol) 212b versetzt, noch 4 h bei Raumtemp. gerührt und dann in 50 ml heißes Wasser gegossen. Der Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 0.44 g (47%); bronzefarbene verfilzte Nadeln, Schmp. 301-303 °C.

C₂₉H₂₁N₅S
(471.6)

Ber. C 73.86 H 4.49 N 14.85 S 6.80
Gef. C 73.81 H 4.72 N 14.74 S 6.81

46) 2-(3-Methyl-1,3-benzthiazol-2-yliden)-4,9-dihydro-4,9-dimethyl-1,3-cyclopenta[2,3-b]chinoxalindicarbonitril (228)

Zu einer auf -20 °C gekühlten Lösung von 0.26 g (2.3 mmol) K_{OT}Bu in 20 ml THF wurden unter N₂ 0.58 g (2.3 mmol) 64b gegeben. Nach 20 min. Rühren bei -20 °C wurden 0.65 g (2.3 mmol) 212b gegeben. Anschließend ließ man die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmen und rührte noch 1.5 h. Nach Absaugen erhielt man ein violettes Pulver, das mit heißem Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen und aus N-Methylpyrrolidinon umkristallisiert wurde.

Ausb. 0.44 g (48%); bronzefarbene verfilzte Nadeln, Schmp. 269-275 °C (Zers.).

C₂₃H₁₇N₅S
(395.5)

Ber. C 69.85 H 4.33 N 17.71 S 8.11
Gef. C 69.85 H 4.50 N 17.81 S 8.11

47) 2-(1,3-Benzdithiol-2-yliden)-4,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiendicarbonitril (229)

Zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 0.11 g (1.0 mmol) KOTBu in 5 ml THF wurden 0.18 g (1.0 mmol) 54 gegeben. Nach 15min. Rühren wurden 0.29 g (1.0 mmol) 224aa zur Lösung gegeben, die noch 3 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Es schied sich ein orangefarbener Feststoff ab, der nach Absaugen zweimal aus DMF umkristallisiert wurde.

Ausb. 0.08 g (25%); orangefarbene Nadeln, Zers. ab 300°C .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	Ber.	C 58.88	H 3.09	N 8.58	S 19.64
(326.4)	Gef.	C 58.81	H 2.98	N 8.63	S 19.71

48) 6-(1,3-Benzdithiol-2-yliden)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-5,7-cyclopenta[2,3-b]pyrazindicarbonitril (230)

Zu einer auf -20°C gekühlten Suspension von 0.40 g (2.0 mmol) 63c in 12 ml wasserfreiem THF wurden 1.30 ml (2.0 mmol) 1.55 M n-BuLi/Hexan in 3 ml THF getropft. Nach 15min. Rühren wurden 0.57 g (2.0 mmol) 224aa dazu gegeben, und es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration der Lösung wurde diese bis zur Trockne eingengt, und der Rückstand 1/2 h in DMF erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich beim Abkühlen Kristalle ab.

Ausb. 0.11 g (14%); dunkelrote Nadeln, Schmp. $312-313^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$	Ber.	C 61.69	H 4.03	N 15.99	S 18.30
(350.5)	Gef.	C 61.67	H 4.15	N 15.83	S 18.33

49) 2-(1,3-Benzdithiol-2-yliden)-4,9-dihydro-4,9-dimethyl-1,3-cyclopenta[2,3-b]chinoxalindicarbonitril (231)

Zu einer auf -20°C gekühlten Suspension von 0.50 g (2.0 mmol) 64b in 15 ml wasserfreiem THF wurden 1.30 ml (2.0 mmol) 1.55 M n-BuLi/Hexan getropft. Nach 20min. Rühren wurden 0.57 g

(2.0 mmol) 224aa dazu gegeben und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde filtriert (0.43 g orangefarbener Rückstand), und das Filtrat wurde mit Ether überschichtet. Der aus der Etherlösung ausgefallene braune Feststoff (0.12 g) wurde abgesaugt und zusammen mit dem orangefarbenen 15 min in 40 ml DMF erhitzt. Anschließend ließ man abkühlen, wobei feine Nadeln auskristallisierten.

Ausb. 0.30 g (38%); feine grünglänzende Nadeln, Schmp. 357 °C (Zers.).

C₂₂H₁₄N₄S₂
(398.5)

Ber.	C 66.31	H 3.54	N 14.06	S 16.09
Gef.	C 66.08	H 3.41	N 14.13	S 16.15

50) 2-(2,3-Dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-6-yliden)-4,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiendicarbonitril (232)

Zu einer auf -20 °C gekühlten Lösung von 0.41 g (3.7 mmol) KOtBu in 40 ml wasserfreiem THF wurden unter N₂ 0.65 g (3.7 mmol) 54 gegeben. Nach 15min. Rühren bei -20 °C wurden 1.20 g (3.7 mmol) 224ba zugesetzt. Die rote Lösung wurde noch über Nacht bei Raumtemp. gerührt, dann mit heißem Wasser versetzt und heiß filtriert. Der rote Rückstand (0.43 g) wurde 15 min in DMF zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemp. schieden sich Kristalle ab, die abgesaugt wurden. Ausb. 0.41 g (30%); feine grün schimmernde dunkelrote Nadeln, Schmp. 281 °C (Zers.).

C₁₄H₁₀N₂O₂S₄
(366.5)

Ber.	C 45.88	H 2.75	N 7.64	S 34.99
Gef.	C 45.66	H 2.69	N 7.37	S 34.93

51) 6-(2,3-Dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-6-yliden)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-5,7-cyclopenta[2,3-b]pyrazindicarbonitril (233)

Zu einer auf -20 °C gekühlten Suspension von 2.00 g (10.0 mmol) 63c in 50 ml wasserfreiem THF wurden unter N₂ 6.50 ml (10.0 mmol)

1.55 M n-BuLi/Hexan getropft. Die Lösung wurde nach 15min. Rühren mit 3.26 g (10.0 mmol) 224ba versetzt und noch über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und 5 min in DMF erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisierten Nadeln aus, die abgesaugt wurden. Ausb. 1.10 g (28%); grünglänzende Nadeln, Schmp. 272 °C (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_4S_4$	Ber.	C 49.21	H 3.61	N 14.35	S 32.84
(390.6)	Gef.	C 48.91	H 3.54	N 14.17	S 32.83

52) 6-(2,3-Dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-6-yliden)-4,9-dihydro-4,9-dimethyl-1,3-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-dicarbonitril (234)

Zu einer auf -20 °C gekühlten Suspension von 0.74 g (3.0 mmol) 64b in 20 ml wasserfreiem THF wurden unter N₂ 1.95 ml (3.0 mmol) 1.55 M n-BuLi/Hexan, in 5 ml wasserfreiem THF, getropft. Nach 20min. Rühren bei -20 °C wurden 0.98 g (3.0 mmol) 224ba dazu gegeben. Die Lösung wurde dann über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. filtriert. Der Rückstand (0.89 g) wurde dreimal aus viel DMF umkristallisiert. Ausb. 0.10 g (8%); grünglänzende Nadeln, Schmp. > 370 °C.

$C_{20}H_{14}N_4S_4$	Ber.	C 54.77	H 3.22	N 12.77	S 29.24
(438.6)	Gef.	C 54.96	H 3.36	N 12.70	S 29.41

53) 6-[4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-yliden]-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-5,7-cyclopenta[2,3-b]pyrazindicarbonitril (235)

Zu einer auf -20 °C gekühlten Suspension von 0.60 g (3.0 mmol) 63c in 20 ml wasserfreiem THF wurden 1.95 ml (3.0 mmol) 1.55 M n-BuLi/Hexan getropft. Die Lösung wurde nach 15min. Rühren mit 0.98 g (3.0 mmol) 224ca versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde ein roter Feststoff abgesaugt, der dann 15 min in DMF erhitzt wurde. Nach heißem Filtrieren schieden sich beim

Abkühlen Kristalle ab.

Ausb. 0.52 g (44%); dunkelrote Nadelchen, Schmp. 260-262 °C.

$C_{16}H_{16}N_4S_4$	Ber.	C 48.95	H 4.11	N 14.27	S 32.67
(392.6)	Gef.	C 49.26	H 4.11	N 14.14	S 32.62

54) 6-(3-Methyl-1,3-benzthiazol-2-yl)-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-cyclopenta[2,3-b]pyrazinium-triiodid
(236a)

Zu einer Suspension von 0.34 g (1.0 mmol) 227a in 5 ml wasserfreiem THF wurden unter N_2 0.38 g (1.5 mmol) Iod unter Rühren im Eisbad gegeben. Nach 2 h wurde der Feststoff über eine Umkehrfritte abgesaugt und mit THF und Ether gewaschen.

Ausb. 0.65 g (91%); schwarzviolett Pulver, Schmp. 156 °C.

$C_{19}H_{17}I_3N_5S$	Ber.	C 31.34	H 2.35	N 9.62
(728.2)	Gef.	C 31.54	H 2.46	N 9.46

55) 6-(3-Methyl-1,3-benzthiazol-2-yl)-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-cyclopenta[2,3-b]pyrazinium-tetrafluoroborat (236b)

Zu einer Lösung von 0.15 g (1.3 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat in 6 ml wasserfreiem Acetonitril wurden unter N_2 bei Raumtemp. 0.40 g (1.2 mmol) 227a gegeben. Nach 2stdg. Rühren wurde die Lösung auf -18 °C abgekühlt. Es kristallisierten Nadeln aus, die über eine Umkehrfritte abgesaugt und mit kaltem Acetonitril und Ether gewaschen wurden.

Ausb. 0.22 g (42%); feine schwarzblaue Nadeln, Schmp. 196 °C.

$C_{19}H_{17}BF_4N_5S$	Ber.	C 52.55	H 3.95	N 16.13
(434.2)	Gef.	C 52.10	H 3.79	N 15.68

56) 5,7-Dicyan-6-(2,3-dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-6-yl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-cyclopenta-[2,3-b]pyrazinium-tetrafluoroborat (238).

0.39 g (0.69 mmol) 239 und 0.34 g (0.87 mmol) 233 wurden in 10 ml wasserfreiem Acetonitril 3 Tage bei Raumtemp. unter N₂ gerührt. Nach Filtration der Lösung (Umkehrfritte) wurde das Filtrat mit wasserfreiem Ether überschichtet. Der Feststoff wurde abgesaugt und mit Acetonitril/Ether gewaschen. Ausb. 0.47 g (71%); blaues Pulver, Zers. ab 218 °C.

C ₁₆ H ₁₄ BF ₄ N ₄ S ₄	Ber. C 40.26	H 2.96	N 11.74
(4.77.4)	Gef. C 39.31	H 2.83	N 11.20

57) 6-(2,3-Dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-6-io)-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-cyclopenta-[2,3-b]pyrazinium-bis(tetrafluoroborat) (239)

Zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von 0.48 g (4.1 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat in 20 ml wasserfreiem Acetonitril wurden unter N₂ 0.80 g (2.0 mmol) 233 gegeben, wobei sich die Lösung unter Gasentwicklung tiefblau färbte. Es wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde mit 25 ml wasserfreiem Ether überschichtet und 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Der kristallisierte Feststoff (0.80 g) wurde unter N₂ abgesaugt, mit Acetonitril/Ether (4:5) gewaschen und noch einmal umkristallisiert (20 ml Acetonitril/23 ml Ether). Ausb. 0.63 g (56%); violettrot glänzende Nadelchen, Schmp. ab 160 °C (Zers.).

C ₁₆ H ₁₄ B ₂ F ₈ N ₄ S ₄	Ber. C 34.06	H 2.50	N 9.93
(564.2)	Gef. C 34.36	H 2.45	N 9.79

58) 6-(3-Methyl-1,3-benzthiazol-2-yl)-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-cyclopenta[2,3-b]pyrazinium-7,7,8,8-tetracyan-p-chinodimethanylid (244)

Zu einer Suspension von 0.34 g (1.0 mmol) 227a in 20 ml wasserfreiem THF wurden 0.20 g (1.0 mmol) 7,7,8,8-Tetracyan-p-chinodimethan unter Rühren im Eisbad gegeben. Nach 1.5 h wurde ein Pulver über eine Umkehrfritte abgesaugt und dann mit THF und Ether gewaschen.

Ausb. 0.44 g (82%); dunkelbraunes Pulver, Schmp. 157 °C.

$C_{31}H_{21}N_9S$	Ber. C 67.50 H 3.84 N 22.85
(551.6)	Gef. C 67.32 H 4.07 N 22.74

59) Kalium-1-(N-(4-toluolsulfonyl)-amidino)-3-cyan-4H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-4-id (251)

Zu einer Suspension von 0.66 g (3.0 mmol) 64a in 10 ml wasserfreiem THF wurden bei -40 °C 2.5 ml (3.0 mmol) 1.2 M n-BuLi/Hexan getropft. Anschließend wurden 0.62 g (3.1 mmol) Tosylazid²³¹ dazu gegeben, wobei ein roter Feststoff ausfiel, der sich beim Erwärmen auf Raumtemp. unter Gasentwicklung auflöste. Nach Zugabe von 40 ml Wasser wurde die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde mit 1 g Kaliumcarbonat (Überschuß) versetzt und auf einem Wasserbad bis zur leichten Trübung eingeengt. Der nach Abkühlen erhaltene Feststoff wurde zweimal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert.

Ausb. 0.37 g (29%); orangefarbene Mikrokristalle, Zers. ab 220 °C.

$C_{20}H_{14}KN_5O_2S$	Ber. C 56.19 H 3.30 N 16.38
(427.5)	Gef. C 53.82 H 3.99 N 14.93

60) 3-Cyan-4-methyl-N-(4-toluolsulfonyl)-4H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-1-carboxamidin (252)

Zu einer Suspension von 0.44 g (2.0 mmol) 64a in 20 ml wasser-

freiem THF wurden unter N_2 1.26 ml (2.0 mmol) 1.6 M n-BuLi/Hexan bei $-60^\circ C$ getropft. Nach Zugabe von 0.43 g (2.2 mmol) Tosylazid²³¹ ließ man die Suspension auf Raumtemp. erwärmen, wobei sich der Niederschlag auflöste. Es wurden 0.60 ml (6.3 mmol) Dimethylsulfat und 0.7 g Kaliumcarbonat (Überschuß) zugegeben. Die orangene Lösung wurde 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde ein violetter Feststoff (0.55 g) abgesaugt, der mit Wasser gewaschen und dann zweimal aus Ameisensäure/Diisopropylether umkristallisiert wurde. Ausb. 0.30 g (37%); feine verfilzte violette Nadelchen, Schmp. $315^\circ C$.

$C_{21}H_{17}N_5O_2S$	Ber.	C 62.52	H 4.25	N 17.36	S 7.95
(403.5)	Gef.	C 62.26	H 4.41	N 17.01	S 7.95

61) 1-(1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]-pyrazin-5,7-dicarbonitril-6-yl)-pyridinium-tetrafluoroborat (258)

Zu einer Lösung von 1.40 g (4.9 mmol) 85 in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wurden unter N_2 bei $-40^\circ C$ 0.39 g (0.40 ml; 4.9 mmol) wasserfreies Pyridin gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde die Lösung im Wasserstrahlvak. bis zu einem Öl eingengt und anschließend mit 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid versetzt, wobei ein Feststoff auskristallisierte, der abgesaugt und mit Methylenchlorid und Ether gewaschen wurde (1.18 g). Eine Lösung des Rohprodukts in Acetonitril wurde mit Ether überschichtet. Es kristallisierte eine Substanz aus, die abgesaugt und mit Acetonitril/Ether gewaschen wurde.

Ausb. 0.64 g (36%); hellbeigefarbene Kristalle, Schmp. $185^\circ C$ (ab $130^\circ C$ Zers.).

$C_{16}H_{16}BF_4N_5$	Ber.	C 52.63	H 4.42	N 19.18
(365.1)	Gef.	C 52.43	H 4.46	N 19.07

62) 4-Dimethylamino-1-(1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitril-6-yl)-pyridinium-tetrafluoroborat (259)

Zu einer Lösung von 4.76 g (16.6 mmol) 85 in 40 ml wasserfreiem Acetonitril wurden unter N_2 bei $-40^\circ C$ eine Lösung von 1.96 g (16.0 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 40 ml Acetonitril langsam getropft. Nach Erwärmen auf $0^\circ C$ wurde die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde im Wasserstrahlvak. eingeeengt und dann mit wasserfreiem Ether überschichtet. Nach 24 h wurde ein kristalliner Feststoff abgesaugt und mit Ether gewaschen. Das Rohprodukt (4.76 g (73%) rosafarbige Kristalle; Schmp. $173-174^\circ C$ (Zers.)) war analysenrein. Es wurde noch mit wasserfreiem Methylenchlorid digeriert, abgesaugt und mit Ether gewaschen.

Ausb. 4.05 g (62%); fast farblose Kristalle, Schmp. $174-175^\circ C$ (Zers.).

$C_{18}H_{21}BF_4N_6$
(408.2)

Ber.	C 52.96	H 5.19	N 20.59
Gef.	C 53.03	H 5.37	N 20.53

63) 1,1'-Bis(1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitril-6-yl)-4,4'-bipyridin-1,1'-dium-bis(tetrafluoroborat) (260)

Zu einer Lösung von 0.92 g (3.2 mmol) 85 in 15 ml wasserfreiem Acetonitril wurde unter N_2 bei $-40^\circ C$ eine Lösung von 0.25 g (1.6 mmol) 4,4'-Bipyridin in 5 ml Acetonitril langsam getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde die orangene Lösung filtriert, wobei unmittelbar nach der Filtration ein orange-farbener Feststoff ausfiel. Das Filtrat wurde mit Ether überschichtet. Der ausgefällte Feststoff wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen (0.82 g) und durch Überschichten einer Lösung des Rohprodukts in 28 ml Nitromethan mit wenig Ether umgefällt. Ausb. 0.18 g (15%); gelbes Pulver, Zers. ab $160^\circ C$.

$C_{32}H_{30}B_2F_8N_{10}$
(728.3)

Ber. C 52.78 H 4.15 N 19.23
Gef. C 52.46 H 4.15 N 19.08

64) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-(1-pyridinio)-6-cyclopenta[2,3-b]pyrazinid (261)

Zu einer Lösung von 0.22 g (2.6 mmol) KOtBu in 20 ml wasserfreiem THF wurden unter N_2 bei $-70^\circ C$ 0.94 g (2.6 mmol) 258 gegeben. Die Suspension wurde 1.5 h bei $-70^\circ C$ gerührt und dann auf $0^\circ C$ erwärmt. Über eine Umkehrfritte wurde ein Pulver abgesaugt, das mit THF und Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet wurde.

Ausb. 0.76 g schwarzblaues Pulver.

$C_{16}H_{15}N_5$
(277.3)

65) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-6-oxo-cyclopenta[2,3-b]-pyrazin-5,7-dicarbonitril (263)

Zu einer Suspension von 0.06 g (2.5 mmol) Natriumhydrid in 25 ml wasserfreiem Acetonitril wurden unter N_2 bei $-40^\circ C$ 0.82 g (2.0 mmol) 259 portionsweise gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde die orangene Suspension wieder auf $0^\circ C$ gekühlt. Der Feststoff wurde abgesaugt, mit eiskaltem Acetonitril, Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen und anschließend in 20 ml DMF erhitzt. Nach Filtration der heißen Lösung kristallisierten beim Abkühlen orangerote Nadeln aus.

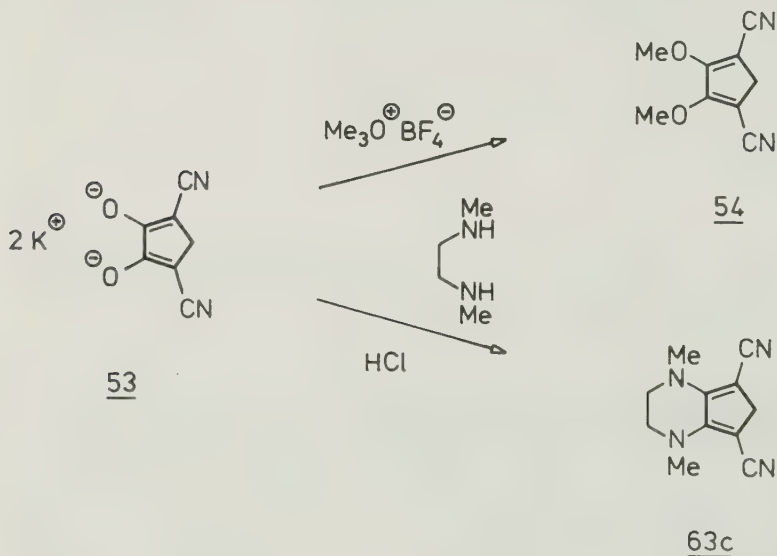
Ausb. 0.26 g (61%); orangerote Nadeln, Zers. ab $350^\circ C$.

$C_{11}H_{10}N_4O$
(214.2)

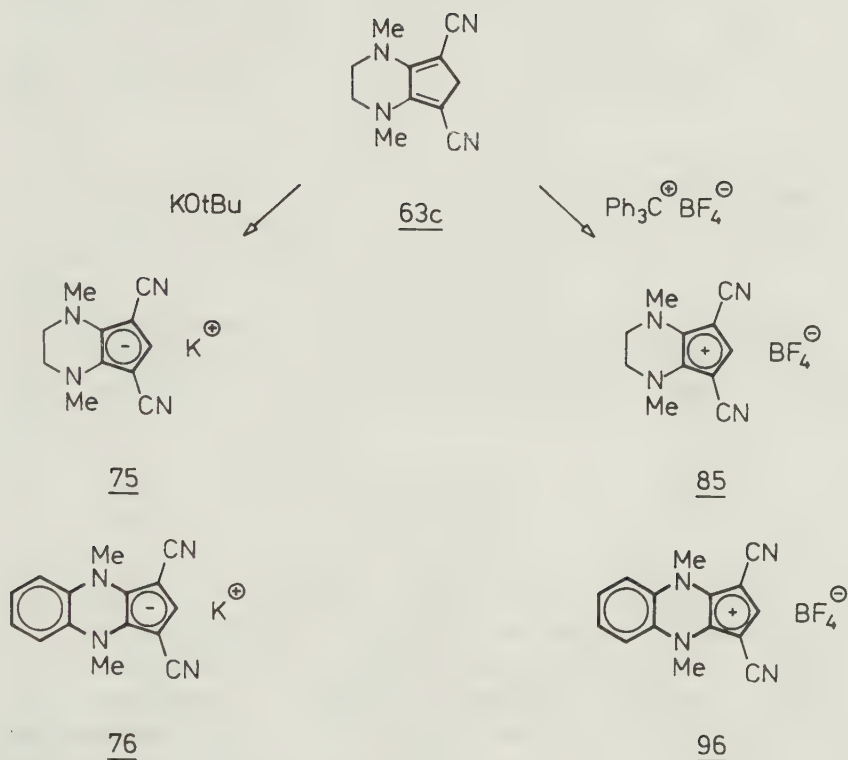
Ber. C 61.67 H 4.70 N 26.15
Gef. C 61.55 H 4.76 N 26.20

D. ZUSAMMENFASSUNG

1) Das nach einer verbesserten Vorschrift hergestellte Di-kaliumsalz des 4,5-Dihydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitrils (53) reagiert mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zu einem donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadien (54) und mit 1,2-Diaminen zu stabilen donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadienen, mit N,N'-Dimethylethylendiamin zum Beispiel zu 63c.

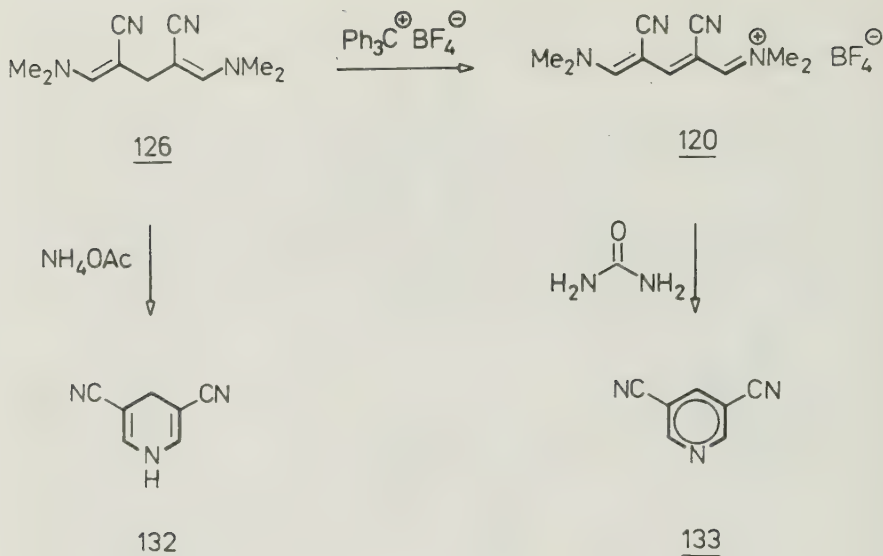


2) Diamino-cyclopentadiendicarbonitrile, in denen die Amino-gruppen Teil eines Piperazinrings sind (Cyclopentapyrazindicarbonitrile), können sowohl in stabile Kaliumcyclopentadienide (75, 76) als auch in stabile Cyclopentadienylumsalze (85, 96) übergeführt werden. 75 und 85 sind das erste Paar von carbocyclischen Ionen mit ähnlich hoher Stabilität der Partner.



3) Die offenkettige Vergleichsverbindung (120) für das donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienylkations Salz (75) kann aus 2,4-Bis(dimethylaminomethyliden)pentandinitril (126) durch Hydridabspaltung hergestellt werden.

120 und 126 lassen sich zu besseren als den bekannten Synthesen des 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbonitrils (132) und des 3,5-Pyridindicarbonitrils (133) nutzen.



4) Die Differenz der HOMO-LUMO-Energiedifferenzen (HMO) von cyclischen und geeigneten acyclischen Verbindungen $\Delta\Delta E = \Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{cycl}} - \Delta E_{\text{HO-LU}}^{\text{acycl}}$ kann als neues Maß für die Aromatizität ($\Delta\Delta E > 0$) und die Antiaromatizität ($\Delta\Delta E < 0$) verwendet werden.

Danach nehmen die Aromatizität und die Antiaromatizität mit zunehmender Ringgröße ab. Donor-Akzeptor-Substitution schwächen ebenfalls die Aromatizität und die Antiaromatizität ab.

5) Donor-akzeptor-substituierte Cyclopentadienide (75, 76) sind schwach aromatische oder nichtaromatische Verbindungen und diatrop. Ihre Basizität wurde ^1H -NMR-spektroskopisch in $[\text{D}_2]$ Acetonitril und $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid bestimmt.

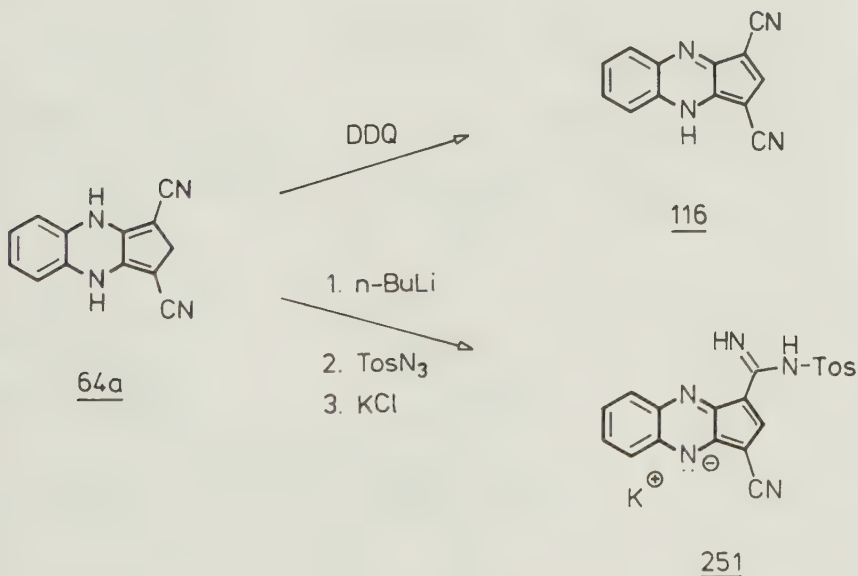
5,7-Dicyan-2,3-dihydro-1,4-dimethyl-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-4-ylum-tetrafluoroborat (85) ist ein Antiaromat und schwach paratrop. Die antiaromatischen Eigenschaften von 85 zeigen sich gegenüber dem entsprechenden Pentamethincyaninsalz (120) in der sehr viel tieferen Farbe ($\Delta\lambda = 421 \text{ nm}$), in der

leichteren Reduzier- und Oxidierbarkeit und in der größeren Reaktivität gegenüber Nukleophilen.

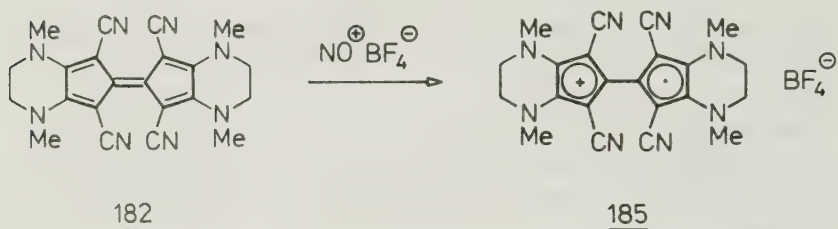
1,3-Dicyan-4,9-dimethyl-4H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-9-ylidium-tetrafluoroborat (96) ist diatrop und insgesamt ein Nichtaromat mit lokaler Aromatizität im Benzolring und im Perimeter und lokaler Antiaromatizität im Fünfring.

6) 4,9-Dihydro-2H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-1,3-dicarbonitril (64a) wird mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ) zum 4H-Cyclopenta[2,3-b]chinoxalin-1,3-dicarbonitril (116) dehydriert.

Bei der Umsetzung von 64a mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran und anschließender Reaktion des gebildeten Anions mit Tosylazid erfolgt eine Oxidation zu 251 (Kationenaustausch mit Kaliumchlorid).

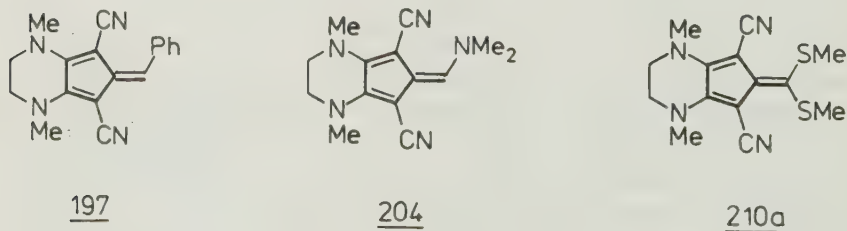


7) Sowohl aus dem donor-akzeptor-substituierten Kaliumcyclopentadienid (75) durch Oxidation und nachfolgende Dehydrierung des gebildeten Dihydrofulvalens (86) als auch aus dem donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadienylummsalz (85) durch Umsetzung mit Bromidionen entsteht ein sehr stabiles donor-akzeptor-substituiertes Fulvalen (182), das zu einem ebenfalls stabilen Radikalkationsalz (185) oxidiert werden kann.

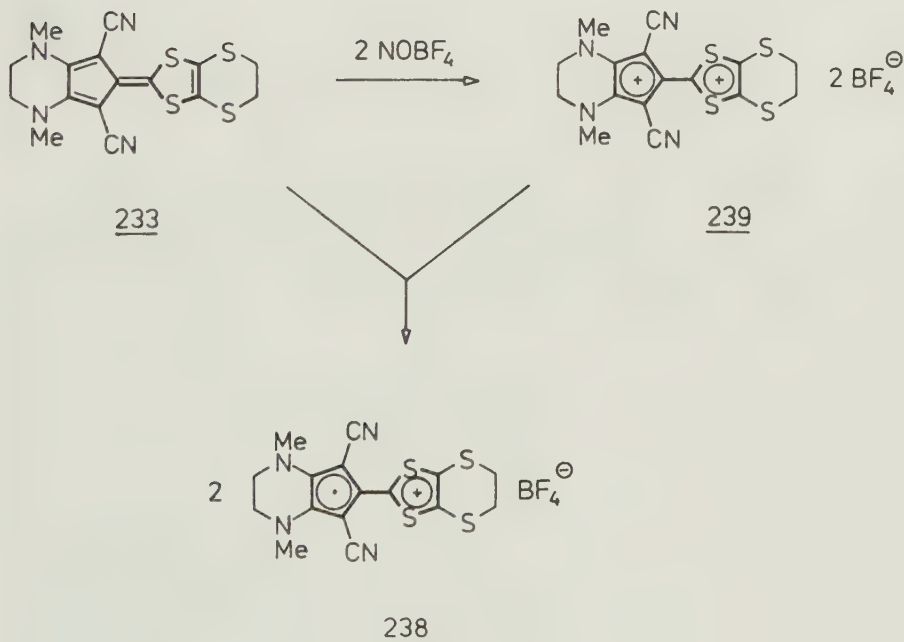
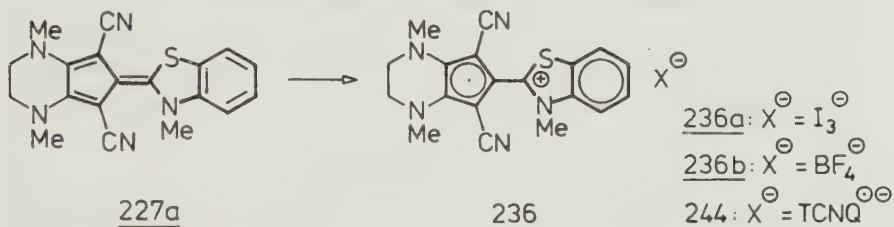


Das Dikation von 182 lässt sich cyclovoltammetrisch nachweisen. Im Gegensatz zu 185 ist das Radikalanion von 182 gegenüber seinen Disproportionierungspartnern nicht stabilisiert.

8) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-5,7-dicarbonitril (63c) reagiert wie Cyclopentadien als CH-acide Verbindung zu 6-Phenyl-, 6-Dimethylamino- und 6,6-Bis-(methylthio)fulvenen (197, 204, 210a).



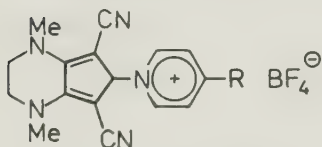
9) Die donor-akzeptor-substituierten Kaliumcyclopentadienide (74, 75, 76) reagieren mit 2-(Methylthio)-1,3-benzthiazolium-tetrafluoroborat und 2-(Methylthio)-1,3-dithioliumsalzen zu 1-Thia-4-aza- und 1,4-Dithiafulvalenen (beispielsweise zu 227a und 233), von denen erstmals stabile Radikalkationsalze (236, 244) dieser Substanzklasse erhalten werden konnten. Die Radikalkationsalze 236 zeichnen sich durch eine hohe Bildungskonstante ($K = 4.6 \cdot 10^8$) aus. 227a reagiert mit 7,7,8,8-Tetracyanodi-



methan (TCNQ) zu einem TCNQ-Komplex (244), der einen großen Charge-Transferanteil aufweist. 244 hat eine im Bereich der Halbleiter liegende elektrische Pulverleitfähigkeit von $\sigma = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ (bei $1.77 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ (1800 kp/cm^2)).

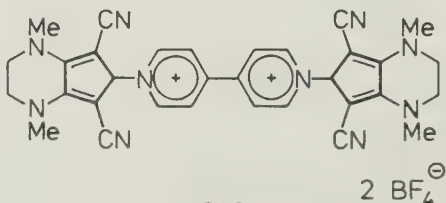
233 wird mit Nitrosyltetrafluorborat zu einem stabilen Di-kationsalz (239) oxidiert. Durch Komproportionierung von 233 und 239 erhält man ein Radikalkationsalz (238).

10) 5,7-Dicyan-2,3-dihydro-1,4-dimethyl-1H-cyclopenta[2,3-b]-pyrazin-4-ylum-tetrafluorborat (85) reagiert mit Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin und 4,4'-Bipyridin zu Pyridiniumsalzen (258, 259, 260).



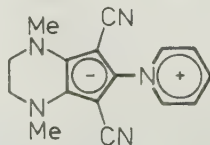
258 : R = H

259 : R = NMe₂



260

258 kann zu einem (1-Pyridinio)cyclopentadienid (261) deprotoniert werden. Gegenüber (1-Pyridinio)cyclopentadienid (1) ist 261 tieferfarbig und zeigt eine wesentlich stärker ausgeprägte negative Solvatochromie.



261

E. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) O.N. Witt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9, 522 (1876).
- 2) a) S. Dähne, Z. Chem. 10, 133 (1970).
b) S. Dähne, Z. Chem. 10, 168 (1970).
- 3) O.N. Witt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 321 (1888).
- 4) Die Begriffsbildung wird H. Kaufmann zugesprochen²;
H. Kaufmann, Die Auxochrome, Sammlung chem. und chem.-techn.
Vorträge, Bd. 12, S. 1, F. Enke, Stuttgart 1907.
- 5) S. Dähne, Z. Chem. 5, 444 (1965).
- 6) M. Klessinger, Chemie in unserer Zeit 12, 1 (1978).
- 7) J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz und N. Tyutyulkov, Monatsh.
Chem. 115, 21 (1984).
- 8) a) S. Dähne, Science 199, 1163 (1978).
b) J. Griffiths, Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London 1976.
c) J. Fabian, H. Hartmann in Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry, Bd. 12, Light Absorption of Organic Colorants, Springer, Berlin 1980.
d) H. Mustroph, Z. Chem. 25, 385 (1985).
- 9) Der Begriff wurde von R.S. Mulliken geprägt;
R.S. Mulliken und W.B. Person, Molecular Complexes, A Lecture and Reprint Volume, Wiley-Interscience, New York 1969.
- 10) a) D. Lloyd und J.S. Sneezum, Chem. Ind. (London) 1955, 1221.
b) D. Lloyd und J.S. Sneezum, Tetrahedron 3, 334 (1958).
- 11) A.W. Johnson, Ylid Chemistry, S. 260, Academic Press, New York 1966.
- 12) I. Zugravescu und M. Petrovanu, N-Ylid Chemistry, S. 155, McGraw-Hill, New York 1976.
- 13) a) E.M. Kosower und P.E. Klinedinst, Jr., J. Am. Chem. Soc. 78, 3493 (1956).

- b) E.M. Kosower und B.G. Ramsey, J. Am. Chem. Soc. 81, 856 (1959).
- 14) a) J. Fabian, J. Prakt. Chem. 1980, 322.
b) Lit. 8c, S. 205.
c) Lit. 8b, S. 200.
- 15) Die Begriffe Hypsochromie und Bathochromie gehen auf M. Schütze zurück;
M. Schütze, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 9, 109 (1892).
- 16) a) Der Begriff stammt von A. Hantzsch;
A. Hantzsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 953 (1922).
b) A. Schweig, Z. Naturforsch., Teil A 22, 724 (1967).
- 17) a) C. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 29 (1965).
b) C. Reichardt, Angew. Chem. 91, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 98 (1979).
c) C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 18) H.-U. Wagner, persönliche Mitteilung.
- 19) a) F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 253 (1950).
b) I.Ya. Kachkurova, N.K. Barentskaya und Z.N. Parnes, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1960, 756; Bulletin Acad. Scien. USSR 1960, 712.
c) D.N. Kursanov, N.K. Baranetskaya und Z.N. Parnes, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1961, 140; Bulletin Acad. Scien. USSR 1961, 123.
d) V.A. Nefedov, Zh. Obshch. Khim. 36, 1508 (1966); J. Gen. Chem. USSR 36, 1513 (1966).
e) I.B.M. Band, D. Lloyd, M.I.C. Singer und F.I. Wasson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1966, 544.
f) V. Figala, Dissertation, Universität München 1970.
g) D. Lloyd und M.I.C. Singer, J. Chem. Soc. C 1971, 2939.
h) D. Lloyd und M.I.C. Singer, J. Chem. Soc. C 1971, 2941.
i) D. Lloyd und M.I.C. Singer, Tetrahedron 28, 353 (1972).
j) H. Dürr, B. Heu, B. Ruge und G. Scheppers, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1257.

- k) Ya.N. Kreitsberga, V.E. Kampar und O.Ya. Neiland, Zh. Org. Khim. 11, 1508, 1941 (1975); J. Org. Chem. USSR 11, 1488, 1959 (1975).
- l) J. Kreicberga, O. Neilands und V. Kampars, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis. Khim. Ser. 1978, 321; [Chem. Abstr. 129367s (1978)].
- 20) a) W. Dieckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 965 (1894).
b) W. Dieckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3201 (1902).
c) C. Rappe, Acta Chem. Scand., Ser. B 19, 274 (1965).
d) R.C. Cookson und K.R. Friedrich, J. Chem. Soc. C 1966, 1641.
e) H.-J. Metz und H. Neunhoeffler, Chem. Ber. 115, 2807 (1981).
f) H. Neunhoeffler, G. Köhler und H.-J. Degen, Liebigs Ann. Chem. 1985, 78.
- 21) R. Gompper, R.R. Schmidt und E. Kutter, Liebigs Ann. Chem. 684, 37 (1965).
- 22) R. Gompper und H.-D. Lehmann, Angew. Chem. 80, 38 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 74 (1968).
- 23) a) R. Gompper, H.-U. Wagner und E. Kutter, Chem. Ber. 101, 4123, 4144 (1968).
b) R. Gompper, E. Kutter und H. Kast, Angew. Chem. 79, 147 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 171 (1967).
- 24) R. Gompper und U. Wolf, Tetrahedron Lett. 1978, 4263.
- 25) R. Gompper, J. Schelble und C.S. Schneider, Tetrahedron Lett. 1978, 3897.
- 26) R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 312 (1969).
- 27) a) R. Gompper und W.-R. Ulrich, Angew. Chem. 88, 298, 300 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 299, 301 (1976).
b) R. Gompper und B. Kohl, Tetrahedron Lett. 21, 907, 917 (1980).
- 28) R. Gompper und B. Kohl, Angew. Chem. 94, 202, 202, 203 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 198, 198, 199 (1982).

- 29) a) R. Gompper und M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 94, 447 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 21, 438 (1982).
b) M.-L. Schwarzensteiner, Dissertation, Universität München 1984.
- 30) R. Gompper und H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 88, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 15, 321 (1976).
- 31) a) E. Hückel, *Z. Physik* 70, 204 (1931).
b) E. Hückel, *Z. Physik* 76, 628 (1932).
c) E. Hückel, *Z. Physik* 83, 632 (1933).
- 32) a) P.J. Garrat, *Aromaticity*, McGraw-Hill, London 1971.
b) G. Maier, *Chemie in unserer Zeit* 9, 131 (1975).
- 33) a) Der Begriff wurde von R. Breslow geprägt; E. Hückel verwendete ursprünglich den Begriff Nichtaromat; R. Breslow, *Chem. Eng. News* 43, 90 (1965).
b) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* 6, 393 (1973).
- 34) M.J.S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969.
- 35) a) J.A. Elvidge und L.M. Jackman, *J. Chem. Soc.* 1961, 859.
b) R.C. Haddon, V.R. Haddon und L.M. Jackman, *Fortschr. Chem. Forsch.* 16, 103 (1971).
- 36) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., a) S. 80, b) S. 300, c) S. 70, Thieme, Stuttgart 1983.
- 37) a) R.B. Mallion, *Pure Appl. Chem.* 52, 1541 (1980).
b) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* 5, 81 (1972).
- 38) a) K. Müllen, *Chem. Rev.* 84, 603 (1984).
b) A. Minsky, A.Y. Meyer und M. Rabinovitz, *Tetrahedron Lett.* 23, 5351 (1982).
c) A. Minsky, A.Y. Meyer, R. Poupko und M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2164 (1983).
- 39) J.A. Pople und K.G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4811 (1966).
- 40) a) G. Maier, *Angew. Chem.* 86, 491 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 13, 425 (1974).
b) T. Bally und S. Masamune, *Tetrahedron* 36, 343 (1980).

- 41) a) C.Y. Lin und A. Krantz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1111.
b) A. Krantz, C.Y. Lin und M.D. Newton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2744 (1973).
c) O.L. Chapman, C.L. McIntosh und J. Pacansky, J. Am. Chem. Soc. 95, 615 (1973).
d) O.L. Chapman, D. De La Cruz, R. Roth und J. Pacansky, J. Am. Chem. Soc. 95, 1337 (1973).
- 42) M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J.M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J.M. Hoffman, Jr., C. Perchonock, E. Wassermann, R.S. Hutton und V.J. Kuck, J. Am. Chem. Soc. 95, 3017 (1973).
- 43) a) J.D. Roberts, Chem. Soc. Special Publ. 12, 111 (1958).
b) S.L. Manatt und J.D. Roberts, J. Org. Chem. 24, 1336 (1959).
- 44) a) R. Gompper und G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 824 (1968).
b) R. Gompper, F. Holsboer, W. Schmidt und G. Seybold, J. Am. Chem. Soc. 95, 8479 (1973).
c) R. Gompper, S. Mensch und G. Seybold, Angew. Chem. 87, 711 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 704 (1975).
d) R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold und H.-U. Wagner, Tetrahedron 32, 629 (1976).
- 45) M. Neuenschwander und A. Niederhauser, Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970).
- 46) R. Hoffmann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 240.
- 47) a) G. Seybold, U. Jersak und R. Gompper, Angew. Chem. 85, 918 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 847 (1973).
b) H.-U. Wagner, Angew. Chem. 85, 920 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 848 (1973).
- 48) a) K.P.C. Vollhardt, Topics Curr. Chem. 59, 113 (1975).
b) G. Maier, Angew. Chem. 90, 551 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 519 (1978).

- 49) R. Gompper und M. Junius, Tetrahedron Lett. 21, 2883 (1980).
- 50) R. Gompper und K. Bichlmayer, Angew. Chem. 91, 170 (1979);
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 156 (1979).
- 51) R. Gompper, R. Guggenberger und R. Zentgraf, Angew. Chem.
97, 998 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 982 (1985).
- 52) R. Gompper und H. Glöckner, Angew. Chem. 96, 48 (1984);
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 53 (1984).
- 53) J. Fabian, J. Prakt. Chem. 323, 551 (1981).
- 54) R. Breslow, Pure Appl. Chem. 54, 927 (1982).
- 55) M.J.S. Dewar und M.K. Holloway, J. Am. Chem. Soc. 106,
6619 (1984).
- 56) R. Breslow, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 125, 261 (1985).
- 57) a) J.W. Street und H.C. Van der Plas, Tetrahedron Lett.
1979, 2287.
b) J.W. Street, H.C. Van der Plas, N. Nieman und C.H. Stam,
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 104, 166 (1985).
- 58) J. Meier, Dissertation, Universität München 1985.
- 59) G. Seybold, Dissertation, Universität München 1969.
- 60) R. Gompper und M.-L. Schwarzensteiner, Angew. Chem. 95,
553 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 543 (1983).
- 61) S. Goldschmidt und J. Bader, Liebigs Ann. Chem. 473, 137
(1929).
- 62) M.J.S. Dewar, J. Am. Chem. Soc. 74, 3353 (1952).
- 63) a) A.T. Balaban, Rev. Roumaine Chim. 16, 725 (1971).
b) A.T. Balaban, M.T. Caproiu, N. Negoita und R. Baican,
Tetrahedron 33, 2249 (1977).
- 64) R.W. Baldock, P. Hudson, A.R. Katritzky und F. Soti,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1974, 1422.
- 65) a) L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi und H.G. Viehe,
Angew. Chem. 90, 741 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl.
17, 691 (1978).

- b) H.G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek,
Angew. Chem. 90, 927 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl.
18, 917 (1979).
- 66) a) K. Deuchert und S. Hünig, Angew. Chem. 90, 927 (1978);
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 875 (1978).
b) S. Hünig und H. Berneth, Topics Curr. Chem. 92, 3 (1980).
- 67) a) A.F. Garito und A.J. Heeger, Acc. Chem. Res. 7, 232
(1974).
b) J.H. Perlstein, Angew. Chem. 89, 534 (1977); Angew.
Chem., Int. Ed. Engl. 16, 519 (1977).
c) "Proceedings of the International Conference on Low-
Dimensional Conductors", Boulder, Colorado, USA, 9.-14.
August 1981, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 86, 1 (1982).
d) R.N. Lyuborskaya, Russ. Chem. Rev. 52, 736 (1983).
e) M.R. Bryce und L.C. Murphy, Nature (London) 309, 119
(1984).
f) F. Wudl, Acc. Chem. Res. 17, 227 (1984).
g) K. Menke und S. Roth, Chemie in unserer Zeit 20, 1 (1986).
- 68) a) H.H. Wang, M.A. Beno, U. Geiser, M.A. Firestone, K.S.
Webb, L. Nuñez, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, J.M.
Williams, L.J. Acevedo, J.F. Kwak und J.E. Schirber,
Inorg. Chem. 24, 2465 (1985).
b) E. Amberger, H. Fuchs und K. Polborn, Angew. Chem. 97,
968 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 968 (1985).
- 69) a) H. Franzen und F. Schmitt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58,
222 (1925).
b) J. Smrť, Collect. Czech. Chem. Commun. 20, 285, 289
(1955).
c) A. Quilico, G. Gaudiano und L. Merlini, Tetrahedron 2,
359 (1958).
- 70) a) R. Thomas-Mamert und S. Weil, Bull. Soc. Chim. Fr. 23,
438 (1900).
b) R. Thomas-Mamert und A. Striebel, Bull. Soc. Chim. Fr.
25, 445 (1902).

- 71) M.R. Thacker und G. Bagavant, J. Indian Chem. Soc. 45, 232 (1968); [Chem. Abstr. 71, 3023m (1969)].
- 72) A. Michael, J. Am. Chem. Soc. 30, 156 (1903).
- 73) A. Barco, S. Benetti und G.P. Pollini, Synthesis 1974, 33.
- 74) a) E.C. Taylor und A. McKillop, Adv. Org. Chem. 7, 1 (1970).
b) H. Wamhoff und H.-A. Thiemig, Chem. Ber. 119, 1070 (1986).
- 75) K. Hartke und R. Matusch, Chem. Ber. 105, 2584 (1972).
- 76) a) A. Schilling-Pindur und K. Hartke, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 317, 920 (1984).
b) R. Helmers, Angew. Chem. 83, 756 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 725 (1971).
- 77) L.J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 3. Aufl., S. 294, Chapman and Hall, London 1975.
- 78) M.E. Kuehne, J. Am. Chem. Soc. 81, 5400 (1959).
- 79) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, a) S. 79, b) S. 89, c) S. 26, d) S. 186, e) S. 153, f) S. 255, Thieme, Stuttgart 1979.
- 80) P. Kurtz, H. Gold und H. Disselnkötter, Liebigs Ann. Chem. 624, 1 (1959).
- 81) G. Scheibe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 1321, 1333 (1926).
- 82) R. Gompper und H.-H. Vogt, Chem. Ber. 114, 2866 (1981).
- 83) H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, a) S. 268, b) S. 286, c) S. 446, d) S. 377, e) S. 453, f) S. 123, Thieme, Stuttgart 1984.
- 84) J. Dědina, J. Kuthan, J. Palecek und J. Schraml, Collect. Czech. Chem. Commun. 40, 3476 (1975).
- 85) S. Baldwin, J. Org. Chem. 26, 3288 (1961).
- 86) S.I. Yakimovich, N.V. Koshmina und A.Y. Ershov, Zh. Org. Khim. 21, 1631 (1986); J. Org. Chem. USSR 21, 1489 (1986).
- 87) C.F. Hammer und R.A. Hines, J. Am. Chem. Soc. 77, 3649 (1955).
- 88) H. Albrecht, M. Dietz und W. Raab, Synthesis 1983, 231.

- 89) a) O.W. Webster, J. Am. Chem. Soc. 88, 3046 (1966).
b) O.W. Webster, J. Am. Chem. Soc. 88, 4055 (1966).
- 90) P. Bamfield, R.C. Cookson, A. Crabtree, J. Henstock, J. Hudec, A.W. Johnson und B.R.D. Whitear, Chem. Ind. (London) 1964, 1313.
- 91) R.C. Cookson, J. Hudec und B. Whitear, Proc. Chem. Soc., London 1961, 117.
- 92) E.D. Laganis und D.M. Lemal, J. Am. Chem. Soc. 102, 6633 (1980).
- 93) G. Wulfsberg und R. West, J. Am. Chem. Soc. 94, 6069 (1972).
- 94) G. Paprott und K. Seppelt, J. Am. Chem. Soc. 106, 4060 (1984).
- 95) R. Zhang, M. Tsutsui und D.E. Bergbreiter, J. Organomet. Chem. 229, 109 (1982).
- 96) B.O. Wagner und H.F. Ebel, Tetrahedron 26, 5155 (1970).
- 97) R.S. Threlkel und J.E. Bercan, J. Organomet. Chem. 136, 1 (1977).
- 98) F. Wudl, J. Am. Chem. Soc. 103, 5885 (1981).
- 99) M. Bernheim und G. Boche, Angew. Chem. 92, 1043 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 1010 (1980).
- 100) E. Bartmann und T. Mengel, Angew. Chem. 96, 224 (1984).
- 101) R.E. Kitson und N.E. Griffith, Anal. Chem. 24, 334 (1952).
- 102) G. Häfelfinger und A. Streitwieser, Jr., Chem. Ber. 101, 2785 (1968).
- 103) a) C.Y. Almond und F.G. Mann, J. Chem. Soc. 1951, 1906.
b) E.H. White und K. Matsuo, J. Org. Chem. 32, 1921 (1967).
- 104) J. Fabian, J. Prakt. Chem. 323, 561 (1981).
- 105) A. Streitwieser, Jr. und L.L. Nebenzahl, J. Am. Chem. Soc. 98, 2188 (1976).
- 106) a) W.S. Matthews, J.E. Bares, J.E. Bartmess, F.G. Bordwell, F.J. Cornforth, G.E. Drucker, Z. Margolin, R.J. McCallum,

- G.J. McCollum und N.R. Vanier, J. Am. Chem. Soc. 97, 7006 (1975).
- b) F.G. Bordwell, J.E. Bartmess, G.E. Drucker, Z. Margolin und W.S. Matthews, J. Am. Chem. Soc. 97, 3226 (1975).
- c) F.G. Bordwell, G.E. Drucker und H.E. Fried, J. Org. Chem. 46 632 (1981).
- 107) R. Breslow und W. Washburn, J. Am. Chem. Soc. 92, 427 (1970).
- 108) R.F. Cookson, Chem. Rev. 74, 5 (1974).
- 109) a) B. Speiser, Chemie in unserer Zeit 15, 62 (1981).
b) J. Heinze, Angew. Chem. 96, 823 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 831 (1984).
- 110) W. Rutsch, A. Escher und M. Neuenschwander, Chimia 37, 160 (1983).
- 111) R. Breslow, R. Hill und E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc. 86, 5349 (1964).
- 112) a) R. Breslow, H.W. Chang und W.A. Yager, J. Am. Chem. Soc. 85, 2033 (1963).
b) H. Kurreck und W. Broser, Chem. Ber. 98, 11 (1965).
c) W. Broser, H. Kurreck und P. Siegle, Chem. Ber. 99, 2246 (1966).
d) W. Broser, H. Kurreck und P. Siegle, Chem. Ber. 100, 788 (1967).
e) W. Broser, P. Siegle und H. Kurreck, Chem. Ber. 101, 69 (1968).
- 113) H. Glöckner, Dissertation, Universität München 1986.
- 114) a) D.J. Bertelli und C.C. Oug, J. Am. Chem. Soc. 87, 3719 (1965).
b) G. Picotin und P. Miginiac, J. Org. Chem. 50, 1299 (1985).
c) H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 635, 1 (1960).
d) H.J. Dauben, Jr., F.A. Gadecki, K.M. Harmon und D.C. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 79, 4557 (1957).
- 115) H.J. Dauben, Jr., L.R. Honnen und K.M. Harmon, J. Org. Chem. 25, 1442 (1960).

- 116) M.-T. LeBris, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 563.
- 117) T.E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Am. Chem. Soc. 89, 2764 (1967).
- 118) H. Günther und A. Gronenborn, Heterocycles 11, 337 (1978).
- 119) H. Volz und W. Lotsch, Tetrahedron Lett. 1969, 2275.
- 120) Y. Yamashita, K. Hagiya, G. Saito und T. Mukai, Chem. Lett. 1986, 537.
- 121) a) K. Ziegler und B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 445, 266 (1925).
b) P.L. Pausen und B.J. Williams, J. Chem. Soc. 1961, 4162.
c) W. Diltthey und W. Schommer, J. Prakt. Chem. 136, 293 (1933).
d) J. Deschamps, C. R. Acad. Sci. 246, 3065 (1958).
- 122) B.H. Freeman, D. Lloyd und M.I.C. Singer, Tetrahedron 28, 343 (1972).
- 123) E. Blumenthal, Dissertation, Universität München 1969.
- 124) R.T. Brown, W.P. Blackstock und M. Wingfield, Tetrahedron Lett. 25, 1831 (1984).
- 125) a) C.F. Koelsch und T.A. Geissman, J. Org. Chem. 3, 480 (1938).
b) T.A. Geissman und C.F. Koelsch, J. Org. Chem. 3, 489 (1938).
- 126) a) T.J. Curphey, Org. Synth. 51, 142 (1971).
b) H. Meerwein, Org. Synth., Coll. Vol. 5, 1080 (1973).
- 127) a) H. Kuhn, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 16, 169 (1958).
b) H. Kuhn, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 17, 404 (1959).
- 128) J. Dale, S. Krüger und C. Römning, Acta Chem. Scand., Ser. B 38, 117 (1984).
- 129) W. Kantlehner, W. Mergen, E. Haug, P. Speh, J.J. Kapassakalidis und H.-J. Bräuner, Liebigs Ann. Chem. 1985, 1804.
- 130) R. Raue und J. Hilger in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie (W. Foerst), 3. Aufl., Bd. 17, S. 656,

Urban u. Schwarzenberg, München 1966.

- 131) S.S. Malhotra und M.C. Whiting, J. Chem. Soc. 1960, 3812.
- 132) D. Lloyd, H.P. Cleghorn und D.R. Marshall, Adv. Heterocycl. Chem. 17, 1 (1974).
- 133) G. Scheibe, J. Heiß und K. Feldmann, Angew. Chem. 77, 545 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 525 (1965).
- 134) G. Scheibe, C. Jutz, W. Seiffert und D. Grosse, Angew. Chem. 76, 270 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 306 (1964).
- 135) R. Radeaglia, E. Gey, K.-D. Nolte und S. Dähne, J. Prakt. Chem. 312, 877 (1970).
- 136) R. Radeaglia, J. Prakt. Chem. 315, 1121 (1973).
- 137) a) A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 173, Wiley, New York 1961.
b) E. Bacher, Dissertation, Universität München 1984.
- 138) W. Roman in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (J.R. Meyer), 8. Aufl., Bd. "Iod", System-Nr. 8, S. 361, Verlag Chemie, Berlin 1933.
- 139) E. Mohr, J. Prakt. Chem. 56, 124 (1897).
- 140) J. Kuthan und E. Janeckova, Collect. Czech. Chem. Commun. 29, 1654 (1964).
- 141) J. Kuthan, E. Janekov und M. Havel, Collect. Czech. Chem. Commun. 29, 143 (1964).
- 142) V. Skla und J. Kuthan, Collect. Czech. Chem. Commun. 35, 2378 (1970).
- 143) a) H.E.A. Kramer und R. Gompper, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 43, 292 (1964).
b) G. Scheibe, W. Seiffert, G. Hohlneicher, C. Jutz und H.J. Springer, Tetrahedron Lett. 1966, 5053.
- 144) J.R. Platt, J. Chem. Phys. 22, 144 (1954).
- 145) G. Fraenkel, R.E. Carter, A. McLachlan und J.H. Richards, J. Am. Chem. Soc. 82, 5846 (1960).

- 146) H. Spiesecke und W.G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.
- 147) J.I. Musher, J. Chem. Phys. 37, 34 (1962).
- 148) T. Schaefer und W.G. Schneider, Can. J. Chem. 41, 966 (1963).
- 149) D.G. Farnum, Adv. Phys. Org. Chem. 11, 123 (1975).
- 150) H. Vogler, Z. Naturforsch., Teil B 40, 1415 (1985).
- 151) R. Breslow und J.T. Groves, J. Am. Chem. Soc. 92, 984 (1970).
- 152) G.A. Olah und J.S. Staral, J. Am. Chem. Soc. 98, 6290 (1976).
- 153) G.A. Olah, J.S. Staral und L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 98, 1267 (1976).
- 154) R.H. Cox, L.W. Harrison und W.K. Austin, Jr., J. Phys. Chem. 77, 200 (1973).
- 155) E.V. Dehmlow, R. Zeisberg und S.S. Dehmlow, Org. Magn. Res. 7, 418 (1975).
- 156) K. Takeuchi, Y. Yokomichi, Y. Kubota und K. Okamoto, Tetrahedron 36, 2939 (1980).
- 157) E.A. LaLancette und R.E. Benson, J. Am. Chem. Soc. 85, 2853 (1963).
- 158) G.A. Swan und D.G.I. Felton in The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A. Weissberger), Bd. 11, S. 29, Interscience Publishers Inc., New York 1957.
- 159) H. Vogler, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1985, 2033.
- 160) a) S.W. Staley und A.W. Orvedal, J. Am. Chem. Soc. 95, 3382 (1973).
b) S.W. Staley und A.W. Orvedal, J. Am. Chem. Soc. 95, 3384 (1973).
- 161) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda und H. Ona, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973).
- 162) K. Hafner und H.U. Süß, Angew. Chem. 85, 626 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 575 (1973).

- 163) G.A. Olah und G.D. Mateescu, J. Am. Chem. Soc. 92, 1430 (1970).
- 164) S. Fliszár, G. Cardinal und M.-T. Bérardin, J. Am. Chem. Soc. 104, 5287 (1982).
- 165) R. Weiss und C. Priesner, Angew. Chem. 90, 484 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 445 (1978).
- 166) a) K. Hafner, K.H. Völpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963).
b) K. Hafner, persönliche Mitteilung an R. Gompper, 1986.
- 167) N.C. Baird, J. Chem. Educ. 48, 509 (1971).
- 168) J. Gutman, M. Milun und N. Trinajstić, J. Am. Chem. Soc. 99, 1692 (1977).
- 169) E. Heilbronner und P.A. Straub, Hückel Molecular Orbitals, Springer, Berlin 1966.
- 170) W. Beck, W. Sacher und U. Nagel, Angew. Chem. 98, 280 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 25, 270 (1986).
- 171) a) T. Eicher, F. Abdesaken, G. Franke und J.L. Weber, Tetrahedron Lett. 1975, 3915.
b) T. Eicher und A. Kruse, Synthesis 1985, 612.
- 172) W.R. Brasen, H.E. Hohnquist und R.E. Benson, J. Am. Chem. Soc. 83, 3125 (1961).
- 173) S. Hünig und H. Quast in Optische Anregung organischer Systeme (W. Foerst), S. 184, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 174) U. Norinder, O. Wennerström und H. Wennerström, Tetrahedron 41, 713 (1985).
- 175) Vergleiche mit: M. Randić, J. Am. Chem. Soc. 99, 444 (1977).
- 176) E.D. Bergmann, Chem. Rev. 68, 41 (1969).
- 177) S. Kuwajima, J. Am. Chem. Soc. 106, 6496 (1984).
- 178) R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm und K. Hafner, Tetrahedron Lett. 23, 5131 (1982).
- 179) Nachr. Chem. Techn. 20, 92 (1972).

- 180) R. West, Pure Appl. Chem. 28, 379 (1971).
- 181) T. Eicher und J.L. Weber, Topics Curr. Chem. 57, 1 (1975).
- 182) W. Mizerski und M.K. Kalinowski, Monatsh. Chem. 116, 599 (1985).
- 183) P. Yates, Adv. Alicyclic Chem. 2, 59 (1968).
- 184) K. Hafner, K.H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K.H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 123 (1963).
- 185) B. Lubke, F. Edelman und U. Behrens, Chem. Ber. 116, 11 (1983).
- 186) a) T. Eicher, T. Pfister und M. Urban, Chem. Ber. 113, 424 (1980).
b) T. Eicher und T. Pfister, Tetrahedron Lett. 1972, 3969.
- 187) R. Gompper und K.-P. Bichlmayer, Tetrahedron Lett. 21, 2879 (1980).
- 188) G. Kresze und H. Goetz, Chem. Ber. 90, 2161 (1957).
- 189) M. Neuenschwander und R. Iseli, Helv. Chim. Acta 60, 1061 (1977).
- 190) J. Griffiths und M. Lockwood, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1976, 48.
- 191) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
- 192) R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 56, 847 (1973).
- 193) N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 766 (1968).
- 194) K. Hartke, Tetrahedron Lett. 1964, 2737.
- 195) K. Hartke, E. Schmidt, M. Cautillo und J. Bartulin, Chem. Ber. 99, 3268 (1966).
- 196) R. Gompper und E. Kutter, Chem. Ber. 98, 2825 (1965).

- 197) a) R. Guggenberger, Dissertation, Universität München 1985.
b) R. Gompper und R. Weiß, Angew. Chem. 80, 277 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 296 (1968).
c) R. Weiss und R. Gompper, Tetrahedron Lett. 1970, 481.
d) R. Gompper und R. Guggenberger, Tetrahedron 42, 839 (1986).
e) R. Gompper und R. Guggenberger, Tetrahedron 42, 849 (1986).
f) R. Gompper und R. Guggenberger, Tetrahedron Lett. 27, 159 (1986).
- 198) A. Krief, Tetrahedron 42, 1209 (1986).
- 199) a) J.D. Kendall, US-Pat. 2 153 927 (1939) [Chem. Abstr. 33, 5672 (1939)].
b) J.D. Kendall, Brit. Pat. 431 187 (1935) [Chem. Zentralbl. 107, 4658 (1936)].
- 200) R. Gompper und J. Buchweitz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 201) D. Taber, N. Picus, E.I. Becker und P.E. Spoerri, J. Am. Chem. Soc. 77, 1010 (1955).
- 202) D. Nalewajek, F. Wudl, M. Kaplan, R.D. Bereman, J. Dorfman und J. Bordner, Inorg. Chem. 22, 4113 (1983).
- 203) A. Lüttringhaus, H. Berger und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1965, 2121.
- 204) H. Gotthardt und M. Oppermann, Tetrahedron Lett. 26, 1627 (1985).
- 205) A. Lüttringhaus, E. Futterer und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1963, 1209.
- 206) R. Riemenschneider und S. Georgi, Monatsh. Chem. 91, 623 (1960).
- 207) H. Quast und E. Schmitt, Chem. Ber. 101, 4012 (1968).
- 208) F. Adams, Diplomarbeit, Universität München 1984.
- 209) a) W.R.H. Hurtley und S. Smiles, J. Chem. Soc. 1926, 1821.

- b) R. Huisgen und V. Weberndörfer, *Experientia* 17, 566 (1961).
- c) S. Hünig und E. Fleckenstein, *Liebigs Ann. Chem.* 738, 192 (1970).
- d) F.J. Rietmeijer, P.J.M.L. Birker, S. Gorter und J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1982, 1191.
- 210) a) G. Steimecke, H.J. Sieler, R. Kirmse und E. Hoyer, *Phosphorus and Sulfur* 7, 49 (1979).
- b) K. Hartke, T. Kissel, J. Quante und R. Matusch, *Chem. Ber.* 113, 1898 (1980).
- 211) P.R. Moses und J.Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 945 (1974).
- 212) a) R. Wizinger und D. Dürr, *Helv. Chim. Acta* 46, 2167 (1963).
- b) R. Gompper und E. Kutter, *Chem. Ber.* 98, 1365 (1965).
- c) G. Scherowsky und J. Weiland, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 403.
- 213) C. Tanford und S. Wawzonek in *Technique of Organic Chemistry* (A. Weissberger), 3. Aufl., Bd. 1, Teil 4, S. 2932, Interscience Publishers Inc., New York 1960.
- 214) a) D.L. Coffen, J.Q. Chambers, D.R. Williams, P.E. Garrett und N.D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2258 (1971).
- b) S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast und D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 310.
- 215) M. Mizuno, A.F. Garito und M.P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1978, 18.
- 216) S. Hünig, D. Scheutzow und H. Schlaf, *Liebigs Ann. Chem.* 765, 126 (1972).
- 217) M. von Stackelberg in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. III, S. 264, Thieme, Stuttgart 1955.
- 218) a) D.S. Acker und W.R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3370 (1962).
- b) L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler,

- R.E. Benson und W.E. Mochel, J. Am. Chem. Soc. 84, 3374 (1962).
- c) W.R. Hertler, H.D. Hartzler, D.S. Acker und R.E. Benson, J. Am. Chem. Soc. 84, 3387 (1962).
- 219) A.J. Patiadi, Synthesis 1986, 249.
- 220) Die Leitfähigkeitsmessungen wurden von G. Heywang, Bayer AG, Leverkusen, durchgeführt.
- 221) C.K. Chiang, A.J. Heeger und A.G. MacDiarmid, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 407 (1979).
- 222) J. Ferraris, P.O. Cowan, V. Walatka, Jr. und J.H. Perlstein, J. Am. Chem. Soc. 95, 948 (1973).
- 223) R.C. Wheland und J.L. Gillson, J. Am. Chem. Soc. 98, 3916 (1976).
- 224) J.S. Chapell, A.N. Bloch, W.A. Bryden, M. Maxfield, T.O. Poehler und D.O. Cowan, J. Am. Chem. Soc. 103, 2442 (1981).
- 225) E. Fanghänel, G. Schukat, J. Schützendübel und W. Humsch, J. Prakt. Chem. 325, 976 (1983).
- 226) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, 2. Aufl., a) S. 268, b) S. 323, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 227) T. Geßner, Diplomarbeit, Universität München 1982.
- 228) A.P. Krapcho, Synthesis 1978, 77.
- 229) a) M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 733 (1967).
b) M. Regitz, Synthesis 1972, 351.
- 230) M. Regitz und A. Liedhegener, Tetrahedron 23, 2701 (1967).
- 231) M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Synth., Coll. Vol. 5, 179 (1973).
- 232) A. Dornow und J. Helberg, Chem. Ber. 93, 2001 (1960).
- 233) H. Wamhoff und P. Sohar, Chem. Ber. 104, 3510 (1971).
- 234) D.W. Macomber, W.P. Hart und M.D. Rausch, Adv. Organomet. Chem. 21, 1 (1982).

- 235) M.A. Ogliaruso, M.G. Romanelli und E.J. Becker, Chem. Rev. 65, 261 (1965).
- 236) a) Autorenkollektiv, Organikum, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
b) W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1975.
- 237) a) D.R. Burfield, K.-H. Lee und R.H. Smithers, J. Org. Chem. 42, 3060 (1977).
b) D.R. Burfield und R.H. Smithers, J. Org. Chem. 43, 3966 (1978).
- 238) O. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 930, 938 (1901).
- 239) a) H. Brederick, G. Simchen und F. Effenberger, Chem. Ber. 96, 1350 (1963).
b) H. Brederick, G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, Chem. Ber. 101, 41 (1968).
c) R.F. Abdulla und R.S. Brinkmeyer, Tetrahedron 35, 1675 (1979).

F. ANHANG

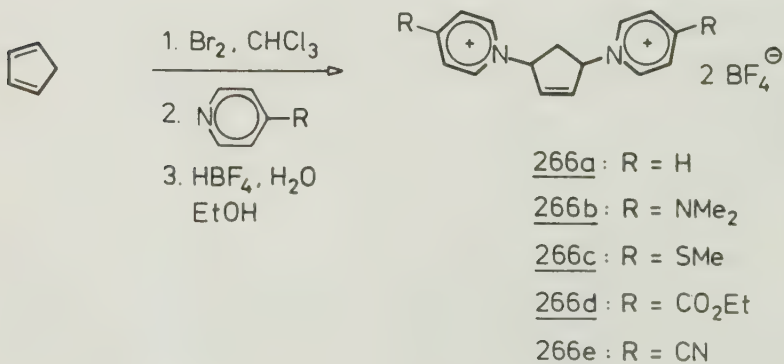
Im Zusammenhang mit der Herstellung von (1-Pyridinio)cyclopentadieniden wurden noch die folgenden Untersuchungen durchgeführt.

a) Allgemeiner Teil

1. 1-[4-(1-Pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridinium-bis(tetrafluoroborate) (266a-e) - Ausgangsverbindungen für (1-Pyridinio)cyclopentadienide

1-[4-(1-Pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridiniumsalze sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von (1-Pyridinio)cyclopentadieniden. D. Lloyd¹⁰ setzte 3,5-Dibromcyclopenten mit Pyridin zum 1-[4-(1-Pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridiniumdibromid um, das er aber nicht isolierte, sondern mit Natronlauge zum (1-Pyridinio)cyclopentadienid (1) reagieren ließ. Es erwies sich als günstig, die bei dieser Reaktion auftretenden Pyridiniumsalze zu isolieren. V. Figala^{19f} erhielt kristallisiertes 1-[4-(1-Pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridiniumdiperchlorat und einige am Pyridinring substituierte Analoga.

In dieser Arbeit wurden die Tetrafluoroboratsalze 266a-e



synthetisiert. Die den Salzen 266a und 266e entsprechenden Perchloratsalze sind bekannt^{19f}. 266a ist besser löslich als das analoge Perchloratsalz.

Die spektroskopischen Daten von 266a-e sind in Tabelle 52 zusammengestellt.

Tabelle 52: Spektroskopische Daten von 266a-e

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>266a</u>	1635 m (C=N) 1500 w (C=C) 1485 m (C=C) 1085 s (BF_4)	260 (3.98)
<u>266b</u>	1640 s (C=N) 1570 s (C=C) 1530 w (C=C) 1125 s } 1085 s } (BF_4) 1040 s }	296 (4.76) 210 s (4.31)
<u>266c</u>	1630 s (C=N) 1550 m (C=C) 1485 m (C=C) 1460 s 1105 s } (BF_4) 1085 s }	312 (4.80) 233 (4.30)

Fortsetzung der Tabelle 52:

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>266d</u>	1725 s (C=O) 1645 m (C=N) 1575 m (C=C) 1485 w (C=C) 1460 s 1120 s 1085 s 1040 s } (BF_4)	274 (3.93) 223 (4.42)
<u>266e</u>	2245 w 1640 s (C=N) 1570 s (C=C) 1530 w (C=C) 1125 s 1085 s 1040 s } (BF_4)	277 (3.95) 231 (4.48)
	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]	
<u>266a</u>	2.99 (t, $\underline{J}$ =6 Hz; 2H, CH_2) 6.30 (t, $\underline{J}$ =6 Hz; 2H, $\underline{\text{CH}}\text{-CH}_2$) 6.65 (s; 2H, =CH) 8.13 (t, $\underline{J}$ =7 Hz; 4H, β -Pyridin-H) 8.59 (t, $\underline{J}$ =7 Hz; 2H, γ -Pyridin-H) 8.93 (d, $\underline{J}$ =6 Hz; 4H, α -Pyridin-H)	

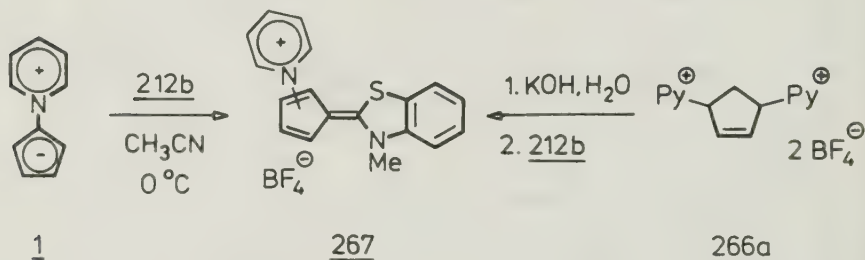
Fortsetzung der Tabelle 52:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]
<u>266b</u>	2.63 (t, $\underline{J}=6$ Hz; 2H, CH_2) 3.21 (s; 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 5.85 (t, $\underline{J}=6$ Hz; 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2$) 6.43 (s; 2H, =CH) 6.99 (d, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, β-Pyridin-H) 8.10 (d, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, α-Pyridin-H)
<u>266c</u>	2.70 (s; 6H, SCH_3) 2.84 (t, $\underline{J}=6$ Hz; 2H, CH_2) 6.13 (t, $\underline{J}=6$ Hz; 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2$) 6.55 (s; 2H, =CH) 7.89 (d, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, β-Pyridin-H) 8.55 (d, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, α-Pyridin-H)
<u>266d</u>	1.43 (t; 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 3.03 (t; 2H, CH_2) 4.45 (q; 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 6.42 (t; 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2$) 6.70 (s; 2H, =CH) 8.45 (d, $\underline{J}=5$ Hz; 4H, β-Pyridin-H) 9.12 (d, $\underline{J}=5$ Hz; 4H, α-Pyridin-H)
<u>266e</u>	3.00 (t; 2H, CH_2) 6.35 (t; 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2$) 6.60 (s; 2H, =CH) 8.65 (d, $\underline{J}=5$ Hz; 4H, β-Pyridin-H) 9.22 (d, $\underline{J}=5$ Hz; 4H, α-Pyridin-H)

2. (1-Pyridinio)cyclopentadienide

2.1. Umsetzung von (1-Pyridinio)cyclopentadienid (1) mit 2-(Methylthio)-1,3-benzthiazolium-tetrafluoroborat (212b)

Das Ylid 1 reagiert mit 2-(Methylthio)-1,3-benzthiazolium-tetrafluoroborat (212b) in Acetonitril zu dem orangegelben 1-Thia-4-azafulvalen 267 (60% Ausbeute). Wie V. Figala^{19f} an-



hand einiger Umsetzungen gezeigt hat, kann man anstatt vom Ylid 1 auch von dessen Vorstufe 266a (Perchloratsalz) ausgehen, aus der er mit Hünig-Base das Ylid 1 in Lösung (Acetonitril) erzeugte und dann weiter mit Elektrophilen umsetzte. 267 kann auch in einer "Ein-Topf-Reaktion" ausgehend vom Pyridiniumsalz 266a hergestellt werden. Dabei wird 266a zunächst mit Kaliumhydroxid in Wasser zum Ylid 1 umgesetzt, das anschließend mit 212b zu 267 reagiert (61% Ausbeute).

Die in den aufgeführten Lösungsmitteln noch nicht bekannten UV/VIS-Daten (weitere UV/VIS-Daten siehe Lit.^{19b}) und die ^1H -NMR-Daten von 1 (unvollständige ^1H -NMR-Daten siehe Lit.²⁴⁰) sind in Tabelle 53 enthalten.

Die spektroskopischen Daten von 267 sind in Tabelle 54 zusammengestellt.

UV/VIS-Spektren

267 zeigt eine negative Solvatochromie, was auf einen polaren Grundzustand hinweist. Die längstwellige intensive Absorptionsbande von 267 (λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 458 nm (4.54) (CH_2Cl_2)) ist stär-

Tabelle 53: UV/VIS- und ^1H -NMR-Daten von 1

Verb.	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)		
<u>1</u>	(CH_2Cl_2)	(DMF)	(CH_3CN)
	509 (4.30)	507 (4.27)	496 (4.09)
	367 s (3.20)	378 (3.88)	334 (3.51)
	244 (4.03)	350 s (3.84)	227 (3.99)
	^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ [ppm]		
	5.63 (AA'BB'-Signal, A-Teil; 2H, Fünfring-H)		
	6.01 (AA'BB'-Signal, B-Teil; 2H, Fünfring-H)		
	7.45 (mc; 3H, β -, γ -Pyridin-H)		
	8.60 (mc; 2H, α -Pyridin-H)		

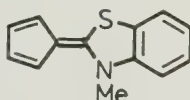
Tabelle 54: Spektroskopische Daten von 267

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)	
<u>282</u>	1620 w (C=N)	(CH_2Cl_2)	(CH_3CN)
	1535 s (C=C)	458 (4.54)	439 (4.59)
	1380 s	364 (4.25)	358 (4.20)
	1060 s (BF_4)	251 (4.14)	248 (4.12)
			217 (4.29)

Fortsetzung der Tabelle 54:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]
<u>282</u>	3.96 (s; 3H, NCH_3) 6.61 (mc; 2H, Fünfring-H) 7.18 (mc; 1H, Fünfring-H) 7.30-7.90 (m; 4H, Benzthiazol-H) 7.98 (mc; 2H, β-Pyridin-H) 8.31 (mc; 1H, γ-Pyridin-H) 9.15 (mc; 2H, α-Pyridin-H)

ker rotverschoben als die des 1-Thia-4-azafulvalens 213²⁰⁰
 $(\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 473 \text{ S } (2.46), 393 \text{ nm } (4.60) (\text{CH}_2\text{Cl}_2))$.



213

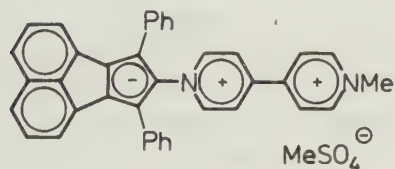
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 267 läßt keine eindeutige Aussage über die Position des Pyridinrings am Fünfring zu. Das Signal der Methylprotonen erscheint bei tieferem Feld ($\delta = 3.96$) als das der Methylprotonen im Spektrum von 213²⁰⁰ ($\delta = 3.78 (\text{CDCl}_3)$), was auf einen höheren Anteil der dipolaren Struktur 267B am Grundzustand schließen läßt.



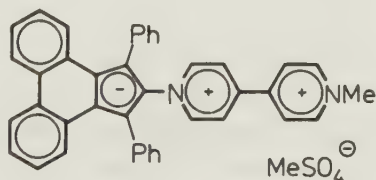
2.2. (1-Pyridinio)cyclopentadienide mit Akzeptorresten am Pyridinring

Akzeptorreste am Pyridinring von (1-Pyridinio)cyclopentadieniden wirken bathochrom (s. Einleitung). Einen besonders starken Effekt sollten kationische Reste bewirken. Bisher sind die Ylide 267^{19k} und 268^{19k} bekannt.



268

UV/VIS



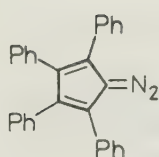
269

775 (4.19) (EtOH)

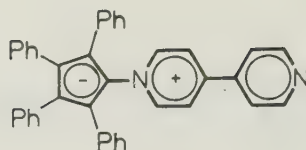
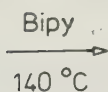
$\lambda_{\max}$ (nm)

820 (3.08) (EtOH)

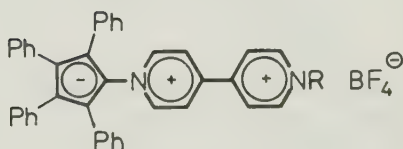
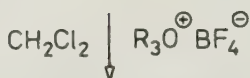
Im Folgenden ist die Synthese einer analogen Verbindung mit vier Phenylresten am Cyclopentadienring beschrieben. In Analogie zur Herstellung von 1,2,3,4-Tetraphenyl-5-(1-pyridinio)-cyclopentadienid (249)^{19e} aus 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien (270)²³⁰ und Pyridin reagiert 4,4'-Bipyridin (Überschuß) mit 270 in der Schmelze bei 140 °C zum Ylid 271. Man erhält das dunkelblaue Ylid 271 nach Lösen des überschüssigen 4,4'-Bipyridins mit heißem Wasser analysenrein. Anstelle von wasserfreiem



270



271



272a: R = Me

272b: R = Et

4,4'-Bipyridin kann auch dessen Dihydrat eingesetzt werden. Alle Versuche, 271 kristallin zu erhalten, waren erfolglos. 271 kann im Kühlschrank ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) monatelang unzersetzt aufbewahrt werden.

271 läßt sich mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten¹²⁶ in Methylenchlorid zu den Yliden 272a,b umsetzen. Sie fallen als grüne Pulver an, die nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Die spektroskopischen Daten von 271 und 272a,b sind in Tabelle 55 enthalten.

UV/VIS-Spektren

271 zeigt erwartungsgemäß eine negative Solvatochromie. Es absorbiert ca. 60 nm längerwellig als 1,2,3,4-Tetraphenyl-5-(1-pyridinio)-cyclopentadienid (249) ($\lambda_{\text{max}} = 535\text{ nm}$ (Ethanol))^{19k}. Die CT-Bande im Spektrum von 272b erscheint gegenüber der im

Tabelle 55: Spektroskopische Daten von 271 und 272a,b

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)	
<u>271</u>	1630 w (C=N) 1596 s (C=C) 1480 m (C=C)	(CCl_4) 676 339 s	(CH_2Cl_2) 620 (3.72) 325 s (4.14) 250 (4.43)
		(DMF) 612 (3.61) 328 s (4.15) 266 (4.40)	(CH_3CN) 593 (3.55) 324 s (4.09) 245 (4.41)
<u>272b</u>	1665 w 1640 s (C=N) 1610 m 1600 m (C=C) 1545 w 1490 w 1070 s (BF_4)	(C_6H_6) 774 495 s 325	(CH_2Cl_2) 771 (3.66) 571 (3.11) 332 s (4.09)
		(DMF) 719 (3.49) 505 s (3.12) 331 s (4.15)	(CH_3CN) 713 (3.46) 560 (3.04) 483 s (3.11) 325 s (4.12)
	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]		
<u>271</u>	6.88 (mc; 2OH, Phenyl-H) 7.90 (mc;) 8.28 (mc; } 8H, Bipyridin-H) 8.72 (mc; })		

Fortsetzung der Tabelle 55:

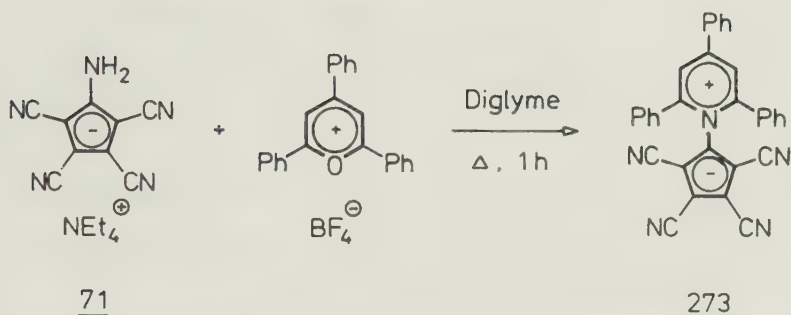
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]
<u>272a</u>	4.27 (s, breit; 3H, NCH_3) 7.00 (mc; 2OH, Phenyl-H) 8.10-9.13 (m; 8H, Bipyridin-H)
<u>272b</u>	1.57 (t; 3H, NCH_2CH_3) 4.55 (q; 2H, NCH_2CH_3) 7.07 (mc; 2OH, Phenyl-H) 8.30-9.33 (m; 8H, Bipyridin-H)

im Spektrum von 271 um ca. 100 nm rotverschoben, was auch als Beweis für die N-Alkylierung anzusehen ist. Auch bei 272b tritt eine deutliche negative Solvatochromie auf.

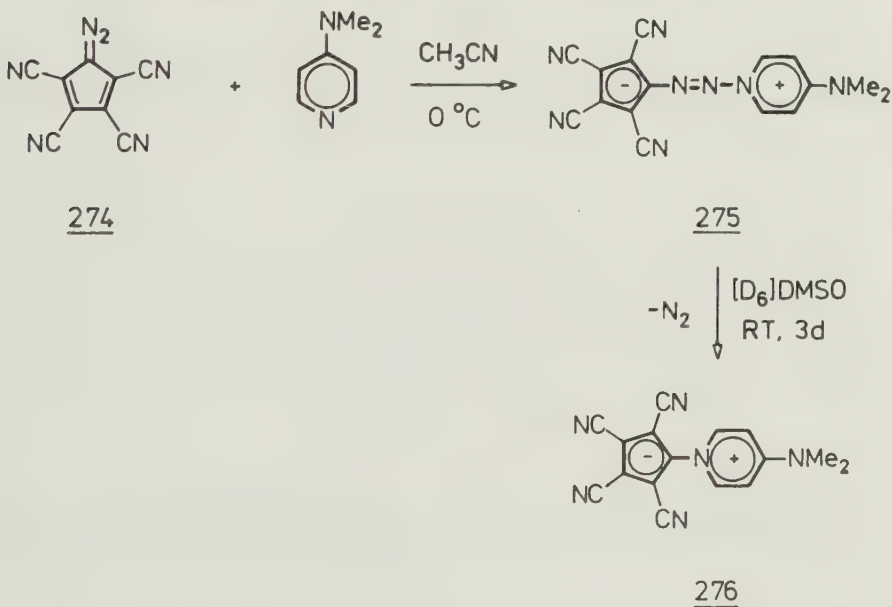
2.3. (1-Pyridinio)cyclopentadienide mit Akzeptorresten am Cyclopentadienring

2.3.1. Herstellung von 1,2,3,4-Tetracyan-5-(1-pyridinio)-cyclopentadieniden

Tetraethylammonium-1-amino-2,3,4,5-tetracyan-cyclopentadienid (71)⁸⁹ reagiert mit 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat^{241,242} beim Erhitzen in Diethylenglykoldimethylether (Diglyme) zum gelben Ylid 273 (64% Ausbeute). Diese Reaktion stellt einen neuen Weg zu (1-Pyridinio)cyclopentadieniden dar. Das Ylid 273 schmilzt unzersetzt bei 373 °C. Unter den bekannten (1-Pyridinio)cyclopentadieniden ist 273 die thermisch stabilste Verbindung.



Einen weiteren Zugang zu (1-Pyridinio)cyclopentadieniden mit Cyanresten am Fünfring eröffnet die Umsetzung von 5-Diazo-1,2,3,4-cyclopentadientetracarbonitril (274)⁸⁹ mit 4-Dimethylaminopyridin in Acetonitril zu 275. Die Addition von Nukleophilen (z. B. Triphenylphosphin, Cyanid-, Sulfition) an 274,



das sich wie ein Diazoniumsalz verhält, ist bekannt⁸⁹.

275 kann als ockergelbes Pulver in 95% Ausbeute isoliert werden. Es ist sehr schwerlöslich, so daß kein ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]Dimethylsulfoxid erhalten werden konnte. Beim Stehenlassen der Suspension von 275 in [D₆]Dimethylsulfoxid spaltet sich Stickstoff ab, wobei vermutlich das lösliche Ylid 276 entsteht, auf welches das ¹H-NMR-Spektrum paßt.

Die spektroskopischen Daten von 273, 275 und 276 sind in Tabelle 56 zusammengestellt.

Tabelle 56: Spektroskopische Daten von 273, 275 und 276

Verb.	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)
<u>273</u>	2220 s (C≡N) 1620 s 1600 m 1550 m 1495 m	(CH₂Cl₂) (DMF) (CH₃CN) 387 s (3.29) 383 s (3.32) 380 s (3.32) 324 (4.57) 324 (4.54) 317 (4.55) 301 (4.51) 300 (4.52) 299 (4.55) 290 s (4.36) 290 s (4.40) 289 s (4.41) 279 s (4.23) 244 s (4.64) 245 (4.70) 240 (4.65)
<u>275</u>	2220 s (C≡N) 1640 s 1570 m 1450 m	(DMF) (CH₃CN) 420 s (2.72) 422 345 (4.00) 327 338 s (3.99) 300 s 282 (4.58) 280 253 203

Fortsetzung der Tabelle 56:

Verb.	¹ H-NMR δ [ppm]
<u>273</u>	(CDCl ₃) 7.25-8.00 (m; 15H, Phenyl-H) 8.13 (s; 2H, Pyridin-H) ([D ₆]DMSO) 7.51 (mc; 13H, Phenyl-H) 8.40 (mc; 2H, Phenyl-H) 8.80 (s; 2H, Pyridin-H)
<u>276</u>	([D ₆]DMSO) 3.18 (s; 6H, N(CH ₃) ₂) 6.92 (d; 2H, β-Pyridin-H) 8.17 (d; 2H, α-Pyridin-H)

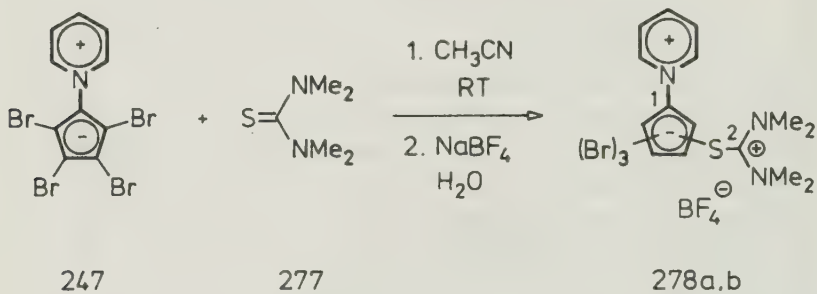
UV/VIS-Spektren

Die Cyanreste am Cyclopentadienring bewirken eine Blauverschiebung der längstwelligen Absorptionsbande bei 273. Man beobachtet nur eine schwach ausgeprägte negative Solvatochromie. Wegen der Phenylreste in α-Stellung des Pyridinteils muß eine Verdrillung der Pyridinebene gegenüber der Fünfringebe-
 nenommen werden.

2.3.2. Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrabrom-5-(1-pyridinio)-cyclopentadienid (247) mit N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff

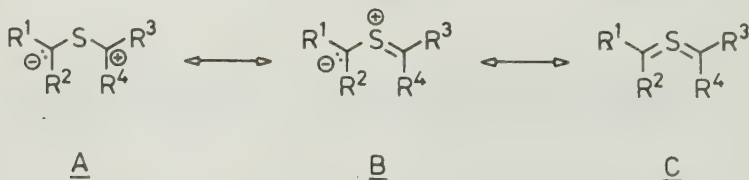
Die Ausgangsverbindung 247 wird am besten aus Ferrocen, Pyridin und Brom hergestellt ^{19d} (nach verbesserter Vorschrift in 52% Ausbeute).

247 reagiert mit einer äquimolaren Menge an N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff (277) in Acetonitril bei Raumtemperatur zu einem gelben Produkt, von dem sich ein Teil in Wasser und Acetonitril gut und der andere Teil in diesen Lösungsmitteln schlecht löst. Nach wäßriger Aufarbeitung mit Natriumtetrafluoroborat kann man ein ockerfarbenes Pulver 278a (41% Ausbeute; Schmp. 163 °C (Zers.)) und ein orangefarbenes Pulver 278b (33% Ausbeute; Schmp. 158 °C (Zers.)) isolieren. Setzt man einen ge-



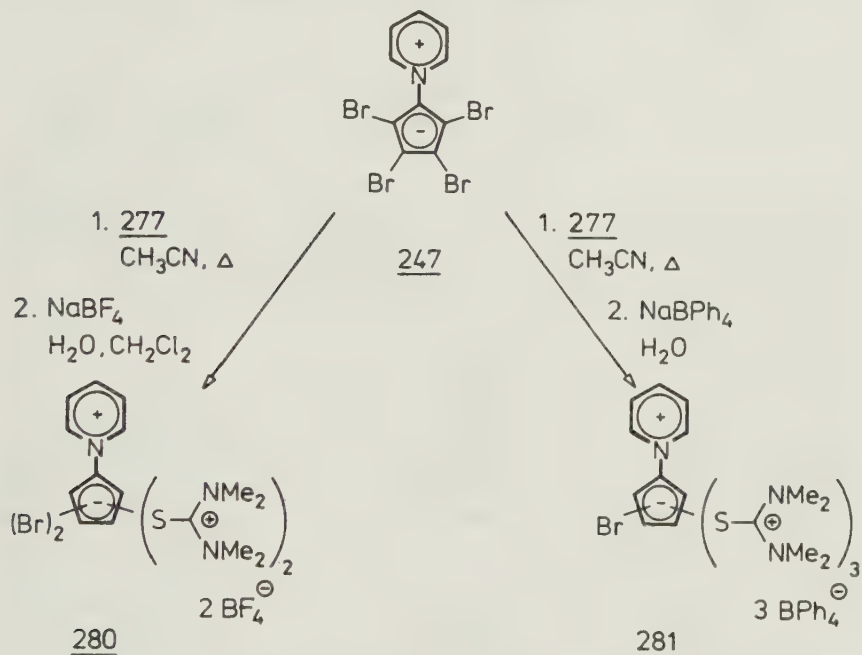
ringen Überschuß (1.1 Moläquivalente) an dem Thioharnstoff 277 ein, so wird nur das Isomere 278a (93% Ausbeute) isoliert. Die Isomere 278a und 278b unterscheiden sich in ihren ¹H-NMR- und IR-Spektren (s. Tab. 57). Das ¹³C-NMR-Spektrum von 278b belegt die Isothiuroniumstruktur; eine Verknüpfung über den Dimethylaminstickstoff kann ausgeschlossen werden. Die Stellung des Isothiuroniumrestes am Fünfring wurde nicht aufgeklärt.

278a,b können auch als Thiocarbonyl-Ylide²⁴³ betrachtet werden. Thiocarbonyl-Ylide 279 werden mit den Grenzstrukturen A,



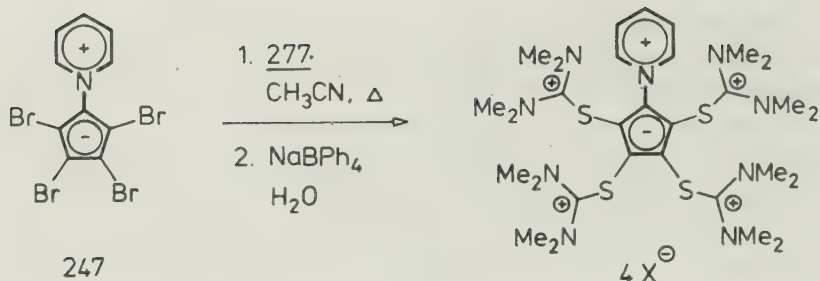
B und C beschrieben. Für $R^1 + R^2$ und $R^3 = R^4$ in 279, so wie es für die Ylide 278a,b zutrifft, können nach Grenzstruktur C zwei Isomere auftreten.

Die Umsetzung von zwei Moläquivalenten 277 und dem Ylid 247 liefert das zweifach substituierte gelbe Ylid 280 (92% Ausbeute). Es wurde keine isomere Verbindung beobachtet.



247 reagiert mit 3 Moläquivalenten 277 in siedendem Acetonitril zum gelben Ylid 281 (60% Ausbeute).

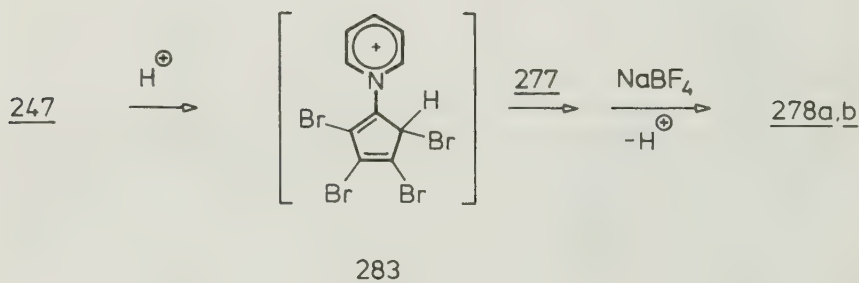
Setzt man 247 mit 4 Moläquivalenten 277 (oder im Überschuß) um, so kann man das sehr hygroskopische hellgelbe Pulver 282a isolieren. Nach Anionenaustausch erhält man das stabile Ylid 282b (70% Ausbeute), dessen C-Wert der Elementaranalyse um zwei Prozentpunkte tiefer liegt als der berechnete Wert.



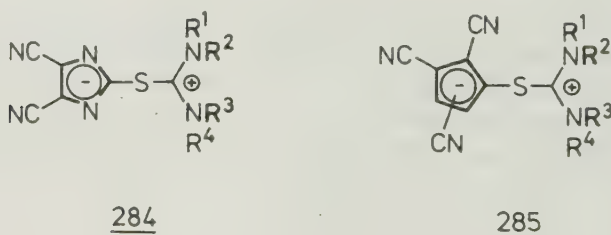
282a: X = Br

282b: X = BPh₄

Die Verhinderung der Reaktion des Ylids 247 mit dem Thioharnstoff 277 durch Zugabe von wenig Pyridin oder Hünig-Base läßt eine Protonenkatalyse vermuten. Als Zwischenprodukt könnte dann 283 auftreten.



P. Gronski und K. Hartke²⁴⁴ stellten die thermisch stabilen Thiocarbonyl-Ylide des 1,3-Diazacyclopentadiens 284 und des



Cyclopentadiens 285 her.

Die spektroskopischen Daten von 278a,b, 280, 281 und 282a,b sind in Tabelle 57 zusammengefaßt.

Die in Acetonitril und Methylenchlorid noch nicht bekannten Elektronenspektren der Ausgangsverbindung 247 wurden aufgenommen ($\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 440 (3.73), 252 nm (3.90) (CH_3CN); $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 471 (3.85), 254 nm (3.92) (CH_2Cl_2); weitere UV/VIS-Daten in Lit.^{19b}).

Tabelle 57: Spektroskopische Daten von 278a,b, 280, 281 und 282a,b

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)	
<u>278a</u>	1620 w 1600 s 1470 m 1345 w 1335 w 1060 s (BF_4) 785 m 780 m	(CH_2Cl_2) 430 (3.79) 319 (3.54) 253 (4.29) 236 s (4.24)	(CH_3CN) 411 (3.71) 310 (3.60) 252 (4.29) 213 s (4.29)
<u>278b</u>	1600 s 1470 m 1335 w 1060 s (BF_4) 780 m	(CH_2Cl_2) 428 319 253 241 s	(CH_3CN) 409 (3.71) 309 (3.60) 251 (4.32) 213 s (4.32)
<u>280</u>	1605 s 1500 w 1465 m 1060 m (BF_4)	(CH_2Cl_2) 398 (3.70) 305 s (3.88) 250 (4.47) 236 (4.47)	(CH_3CN) 391 (3.69) 301 s (3.94) 250 (4.47) 232 (4.47)

Fortsetzung der Tabelle 57:

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>281</u>	1610 s 1480 m 735 s 705 s	380 S (3.67) 304 S (4.14) 273 S (4.51) 266 S (4.61) 232 S (4.97)
<u>282b</u>	—	375 S (3.74) 302 S (4.23) 273 S (4.60) 265 S (4.72) 231 S (5.08)
	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]	
<u>278a</u>	2.93 (s; 3H, $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}} \right\} \text{N}(\text{CH}_3)_2$) 3.17 (s; 9H, $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}} \right\} \text{N}(\text{CH}_3)_2$) 8.23 (mc; 2H, β -Pyridin-H) 8.62 (mc; 1H, γ -Pyridin-H) 9.00 (mc; 2H, α -Pyridin-H)	
<u>278b</u>	3.18 (s; 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 8.23 (mc; 2H, β -Pyridin-H) 8.68 (mc; 1H, γ -Pyridin-H) 8.98 (mc; 2H, α -Pyridin-H)	
<u>280</u>	3.00 (s; 12H, $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}} \right\} \text{N}(\text{CH}_3)_2$) 3.24 (mc; 12H, $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}} \right\} \text{N}(\text{CH}_3)_2$) 8.30 (mc; 2H, β -Pyridin-H) 8.73 (mc; 1H, γ -Pyridin-H) 9.25 (mc; 2H, α -Pyridin-H)	

Fortsetzung der Tabelle 57:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]
<u>281</u>	2.87 (s; } 36H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 3.10 (s; } 6.63-7.33 (m; 6OH, Phenyl-H) 8.20 (mc; 2H, β -Pyridin-H) 8.63 (mc; 1H, γ -Pyridin-H) 9.15 (mc; 2H, α -Pyridin-H)
<u>282a</u>	3.05 (s; 24H, } $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 3.37 (s; 24H, } 8.37 (mc; 2H, β -Pyridin-H) 8.80 (mc; 1H, γ -Pyridin-H) 10.23 (mc; 2H, α -Pyridin-H)
<u>282b</u>	2.83 (s; 24H, } $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 3.13 (s; 24H, } 7.00 (mc; 8OH, Phenyl-H) 8.46 (mc; 3H, β -, γ -Pyridin-H) 9.47 (mc; 2H, α -Pyridin-H)
	$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]
<u>278b</u>	43.01 (q; NCH_3) 87.57 (s; }) 89.20 (s; } Fünfring-C-Br) 95.86 (s; } Fünfring-C-S) 97.41 (s; }) 122.37 (s; C-1) 127.37 (d; β -Pyridin-H) 145.42 (d; γ -Pyridin-H) 146.42 (d; α -Pyridin-H) 176.52 (s; C-2)

IR-Spektren

Das IR-Spektrum von 278a zeigt gegenüber dem Isomeren 278b noch Banden bei 1620, 1345 und 785 cm^{-1} .

UV/VIS-Spektren

Mit zunehmender Anzahl der Isothiuroniumreste wird die längstwellige Bande in den Spektren der Ylide 278a,b, 280, 281 und 282b hypsochrom verschoben. Der Isothiuroniumrest wirkt demnach als Elektronenakzeptor.

^1H -NMR-Spektren

Die Dimethylaminoprotonen von 278a geben Anlaß zu zwei Singulettis im ^1H -NMR-Spektrum, die von 278b dagegen nur zu einem Singulett.

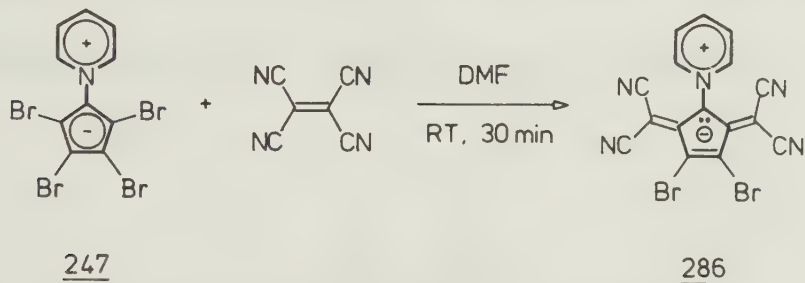
Auffallend ist die starke Tieffeldverschiebung der α -Pyridinprotonensignale von 282a ($\delta = 10.23$).

^{13}C -NMR-Spektrum

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 278b zeigt ein Quartett für alle Methylgruppen. Dies spricht für eine Isothiuronium-Struktur. Wäre der Stickstoff mit dem Fünfring verknüpft, erwartete man mindestens zwei Quartetts. Das Singulett bei tiefstem Feld ($\delta = 176.5$) ist C-2 im Isothiuroniumteil zuzuordnen und liegt in dem erwarteten Bereich. So erscheinen die entsprechenden C-Atome in den Spektren von 284 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$)²⁴⁴ und 285 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$, Cyanreste in 2,3,5-Stellung)²⁴⁴ bei $\delta = 172.2$ und $\delta = 174.2$. Das zum Schwefel α -ständige Fünfring-C-Atom ist einem der vier Singulettis zwischen $\delta = 87.6$ und $\delta = 97.4$ zuzuordnen. Die Signale der mit Brom verknüpften C-Atome erscheinen ebenfalls in diesem Bereich.

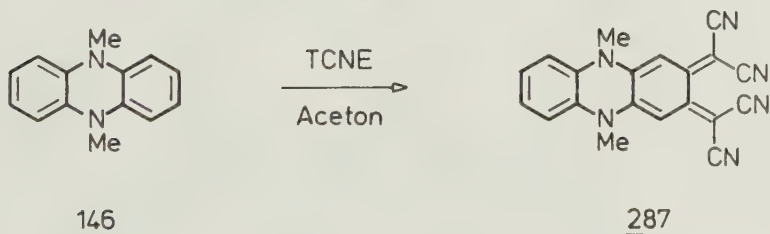
2.4. Röntgenstrukturanalyse von 3,4-Dibrom-2,5-bis(dicyanmethylen)-1-(1-pyridinio)-3-cyclopenten-1-id (286)

Das Ylid 247 reagiert mit Tetracyanethylen (TCNE) in Tetrahydrofuran zu 286. Die von V. Figala^{19f} beschriebene Herstellung



von 286 vereinfacht sich bei Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel. Man erhält es in Form von feinsten schwarz-violetten Nadelchen (43% Ausbeute).

Eine ähnliche Reaktion findet zwischen 5,10-Dihydro-5,10-dimethyl-phenazin (146) und Tetracyanethylen in Aceton zu 287²⁴⁵ statt.



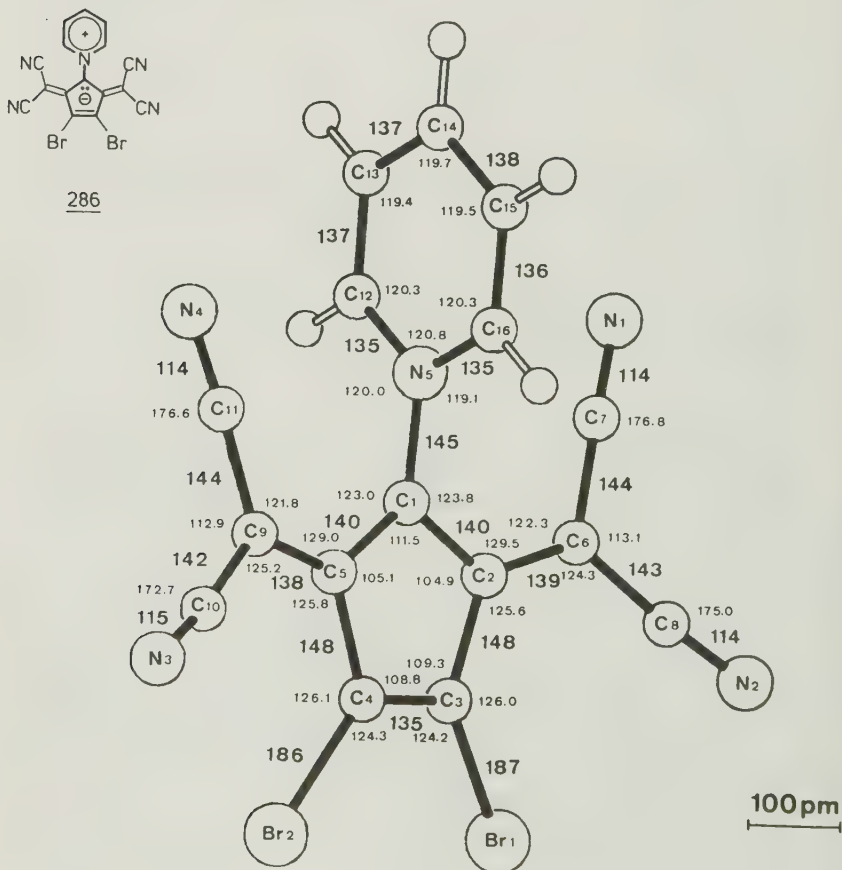
Die Stellung der Dicyanmethylengruppen am Fünfring wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse²⁴⁶ aufgeklärt. Geeignete Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Chloroform zu einer gesättigten Lösung von 286 in Dimethylformamid innerhalb von sechs Wochen erhalten²²⁷.

Die Elementarzelle von 286 gehört dem orthorombischen System an (Raumgruppe: Fbca).

Gitterkonstanten: $a = 24.230 \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$
 $b = 17.037 \text{ \AA}$ $\beta = 90.00^\circ$
 $c = 7.305 \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$

Die Elementarzelle enthält acht Moleküle. Der Pyridinring von 286 steht senkrecht (94.9°) zur Fünfringebene (s. Abbildung 28).

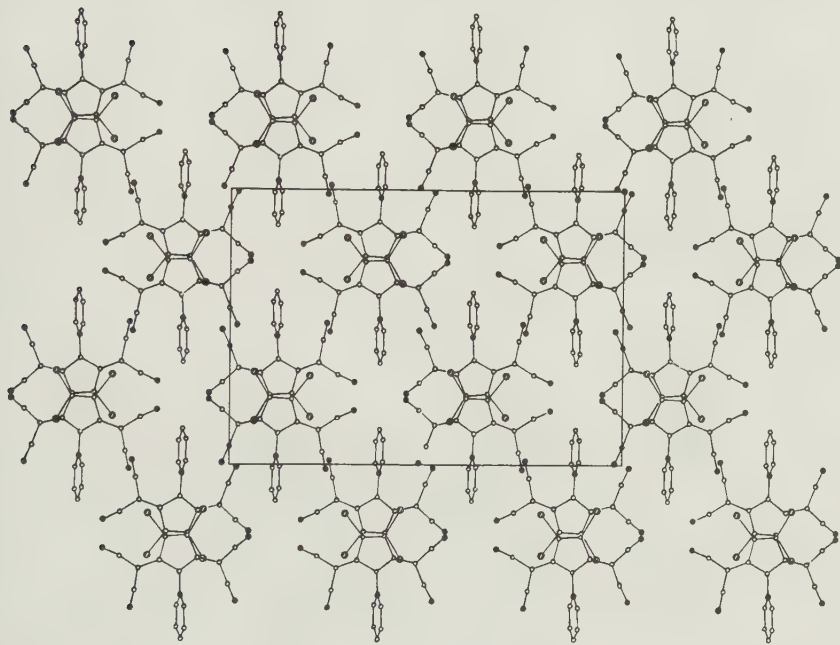
Abbildung 28: Darstellung von 286 mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln [Grad]



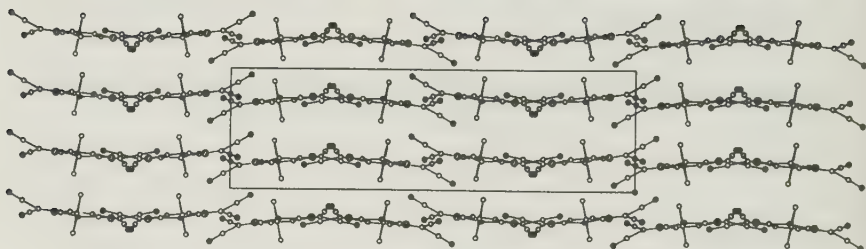
Ein Charge-Transfer vom Fünfringteil in den Pyridinteil des Moleküls ist also auszuschließen, was schon aufgrund der schwachen positiven Solvatochromie vermutet wurde²²⁷.

Abbildung 29 zeigt die Packung der Moleküle im Kristall in drei Projektionen. Die Ortsparameter der Atome sind in Tabelle 58 zusammengefaßt.

Abbildung 29: Packung von 286 im Kristall mit Elementarzelle
a) a/b-Projektion



b) a/c-Projektion



c) b/c-Projektion

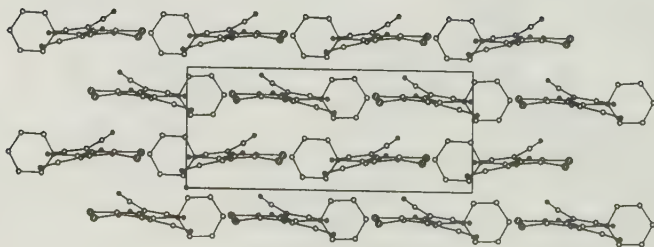


Tabelle 58: Ortsparameter der Atome von 286

Atom	a	b	c
	24.230 x/a	17.037 y/b	7.305 z/c
C 01	.12252	.11513	.24566
C 02	.07769	.16516	.28056
C 06	.02241	.14698	.30685
C 07	.00092	.06884	.27919
N 01	-.01825	.00873	.25465
C 08	-.01764	.20034	.37807
N 02	-.05077	.23866	.44322
C 03	.10175	.24484	.28581
Br 01	.06240	.33899	.28418
C 04	.15709	.23981	.26774
Br 02	.20350	.32545	.23556
C 05	.17255	.15616	.24560
C 09	.22555	.12741	.23175
C 10	.27442	.17103	.26784
N 03	.31669	.19871	.29702
C 11	.23641	.04664	.18668
N 04	.24620	-.01611	.14309
N 05	.11933	.03048	.25496
C 12	.10997	-.01171	.10127
H 12	.10392	.01477	-.01298
C 13	.10911	-.09182	.10778
H 13	.10214	-.12174	-.00115
C 14	.11831	-.12921	.27167
H 14	.11825	-.18550	.27764
C 15	.12764	-.08540	.42777
H 15	.13381	-.11100	.54304
C 16	.12801	-.00552	.41679
H 16	.13449	.02524	.52478

b) Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

^1H -Kernresonanzspektrometer EM 360 (Varian; 60 MHz) und WP 80 (Bruker; 80 MHz)

^{13}C -Kernresonanzspektrometer WP 80 (Bruker; 80 MHz)

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Perkin-Elmer)

UV/VIS-Spektrometer DMR 10 (Zeiss)

Schmelzpunktmeßgerät SMP-20 (Büchi), Kupferblockmeßgerät

Allgemeine experimentelle Hinweise

Wie im Abschnitt C auf S. 230 beschrieben

66) 1,2,3,4-Tetrabrom-5-(1-pyridinio)-cyclopentadienid (247)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 8.50 g (50 mmol) Ferrocen in 175 ml Pyridin (über Kaliumhydroxid getrocknet) wurden 48.0 g (15.25 ml; 300 mmol) Brom, in 50 ml CCl_4 gelöst, innerhalb von 75 min unter N_2 getropft. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Lösung in 300 ml Petrolether (niedrigsiedend) gegossen. Der ausgefällte braune Feststoff wurde abgesaugt und so lange mit Petrolether gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Das braune Pulver wurde portionsweise mit insgesamt 2.5 l Essigester digeriert. Die tiefrote Lösung wurde so oft mit Wasser ausgeschüttelt (4-6 mal je 250 ml), bis die wäßrige Phase fast farblos war. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde der Essigester i. Vak. entfernt. Die ausgefallenen rotbraunen Mikrokristalle wurden noch mit 100 ml Pentan gewaschen.

Ausb. 11.8 g (52%); glänzende rotbraune Mikrokristalle, Schmp. 156°C (ab 130°C Zers.) (Lit.^{19c} $\geq 200^\circ\text{C}$); die Substanz stimmt laut IR-Spektrum überein mit der in Lit.^{19d} beschriebenen.

67) 1-[4-(1-Pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridinium-bis(tetrafluoroborat) (266a)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 9.75 g (0.15 mol) Cyclopentadien in 75 ml Chloroform ließ man innerhalb von 2 h eine Lösung von 24.0 g (0.15 mol) Brom in 75 ml Chloroform tropfen. Anschließend gab man 23.7 g (0.30 mol) Pyridin zu und ließ die Lösung 2 Tage bei Raumtemp. stehen. Die Lösung (2 Phasen) wurde dreimal mit insgesamt 600 ml Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrigen Phasen wurden vereinigt. Die Lösung versetzte man dann mit 53.0 g (0.30 mol) 50%iger Tetrafluorborsäure. Nach Einengen der Lösung auf ca. 100 ml wurden 400 ml Isopropanol zugegeben, wobei sich ein Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt und aus wenig Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert.

Ausb. 20.0 g (33%); farblose Nadeln, Schmp. $208-211^\circ\text{C}$.

$C_{15}H_{16}B_2F_8N_2$
(397.9)

Ber. C 45.28 H 4.05 N 7.04
Gef. C 45.50 H 4.14 N 7.02

68) 4-Dimethylamino-1-[4-(4-dimethylamino-1-pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridinium-bis(tetrafluoroborat) (266b)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 6.6 g (0.10 mol) Cyclopentadien in 75 ml Chloroform wurde eine Lösung von 16.0 g (5.1 ml; 0.10 mol) Brom in 50 ml Chloroform innerhalb von 30 min getropft. Nach Zugabe von 24.4 g (0.20 mol) 4-Dimethylaminopyridin wurde die Lösung noch 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die braune Lösung wurde dreimal mit jeweils 200 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach 30min. Rühren der Lösung mit Aktivkohle bei 50 °C wurde filtriert. Das Filtrat wurde mit 35.2 g (25.0 ml; 0.20 mol) 50%iger Tetrafluorborsäure versetzt und dann auf ca. 100 ml eingengt. Nach Zugabe von Isopropanol fiel ein Feststoff aus, der zweimal aus Methanol (Aktivkohle) umkristallisiert wurde.

Ausb. 15.3 g (32%); farblose Mikrokristalle, Schmp. 198-199 °C.

$C_{19}H_{26}B_2F_8N_4$
(484.0)

Ber. C 47.15 H 5.41 N 11.57
Gef. C 46.80 H 5.56 N 11.41

69) 4-(Methylthio)-1-[4-(4-(methylthio)-1-pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridinium-bis(tetrafluoroborat) (266c)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 3.96 g (60.0 mmol) Cyclopentadien in 50 ml Chloroform wurde eine Lösung von 9.60 g (3.10 ml; 60.0 mmol) Brom in 25 ml Chloroform innerhalb von 30 min getropft. Nach Zugabe von 15.0 g (0.12 mol) 4-(Methylthio)pyridin²⁴⁷ wurde die Lösung noch 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die braune Lösung wurde dreimal mit je 110 ml Wasser ausgeschüttelt, und die wäßrigen Phasen wurden vereinigt. Nach 30min. Rühren der wäßrigen Lösung mit Aktivkohle bei 50-60 °C wurde filtriert und dann das Filtrat auf 50 ml eingengt. 300 ml Ethanol wurden dazugegeben. Nach Zutropfen einer Lösung

von 21.0 g (15.0 ml; 0.12 mol) 50%iger Tetrafluorborsäure in 25 ml Ethanol unter starkem Rühren fiel ein hellgrauer Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Methanol (Aktivkohle) umkristallisiert wurde.

Ausb. 10.0 g (34%); farblose glänzende Plättchen, Schmp. 178 °C (Zers.).

$C_{17}H_{20}B_2F_8N_2S_2$	Ber.	C 41.66	H 4.11	N 5.72
(490.1)	Gef.	C 41.69	H 4.10	N 5.89

70) 4-Ethoxycarbonyl-1-[4-(4-ethoxycarbonyl-1-pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridinium-bis(tetrafluoroborat) (266d)

Wie unter 68) beschrieben aus 6.6 g (0.10 mol) Cyclopentadien in 80 ml Chloroform, 16 g (5.1 ml; 0.10 mol) Brom in 40 ml Chloroform und 30.2 g (0.20 mol) Isonicotinsäureethylester; dreimal mit je 200 ml Wasser ausgeschüttelt; auf 100 ml eingengt; mit 600 ml Ethanol und 31.5 g (22.3 ml; 0.20 mol) 50%iger Tetrafluorborsäure; Umkristallisation aus 400 ml Methanol (Aktivkohle).

Ausb. 13.7 g (25%); hellgraue Plättchen, Schmp. 237-239 °C.

$C_{21}H_{24}B_2F_8N_2O_4$	Ber.	C 46.53	H 4.46	N 5.17
(542.0)	Gef.	C 46.52	H 4.40	N 5.21

71) 4-Cyan-1-[4-(4-cyan-1-pyridinio)-2-cyclopentenyl]-pyridinium-bis(tetrafluoroborat) (266e)

Wie unter 69) beschrieben aus 20.8 g (0.20 mol) Isonicotinsäurenitril; Umkristallisation aus 250 ml Methanol/50 ml Wasser (Aktivkohle).

Ausb. 3.6 g (8%); grauglänzende Plättchen, Zers. ab 270 °C.

$C_{17}H_{14}B_2F_8N_4$	Ber.	C 45.58	H 3.15	N 12.51
(447.9)	Gef.	C 45.35	H 3.27	N 12.32

72) 1-[(3-Methyl-1,3-benzthiazol-2-yliden)-1,4-cyclopentadienyl]-pyridinium-tetrafluoroborat (267)

a) Zu einer eisgekühlten Suspension von 0.43 g (3.0 mmol) (1-Pyridinio)cyclopentadienid (1) in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wurde unter N₂ eine Lösung von 0.85 g (3.0 mmol) 2-(Methylthio)-1,3-benzthiazolium-tetrafluoroborat (212b) in 10 ml wasserfreiem Acetonitril getropft. Anschließend wurde noch 10 min gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Ethylenglykol umkristallisiert.

Ausb. 0.68 g (60%); orangefarbene Nadeln, Schmp. 282 °C.

C ₁₈ H ₁₅ BF ₄ N ₂ S	Ber. C 57.17	H 4.00	N 7.41
(378.2)	Gef. C 57.16	H 4.04	N 7.44

b) Zu einer eisgekühlten Suspension von 1.72 g (4.3 mmol) 266a in 20 ml Wasser wurde erst eine Lösung von 0.48 g (8.6 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser und dann eine Lösung von 1.22 g (4.3 mmol) 212b in 30 ml Wasser getropft. Der orangefarbene Niederschlag wurde abgesaugt (1.45 g) und aus Ethylenglykol umkristallisiert.

Ausb. 1.05 g (61%); orangefarbene Nadeln, Schmp. 282 °C.

73) 1-(4,4'-Bipyridin-1-ilo)-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienid (271)

In eine 140 °C heiße Schmelze von 19.2 g (123 mmol) 4,4'-Bipyridin wurden portionsweise 5.95 g (15.0 mmol) 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien (270)²³⁰ gegeben. Die Schmelze wurde noch 10 min lang bei 140 °C gehalten, dann ließ man auf 120 °C abkühlen und goß sie in 250 ml heißes Wasser. Die Suspension wurde heiß filtriert, der dunkelblaue Rückstand mit heißem Wasser gewaschen, trocken gesaugt, gemörsert und dann in einem Durchflußextraktor mit Wasser heiß extrahiert. Die in der Extraktionshülse zurückgebliebene Substanz wurde über Kaliumhydroxid getrocknet.

Ausb. 6.90 g (88%); dunkelblaues Pulver, Schmp. 230-232 °C (Zers.).

$C_{39}H_{28}N_2$	Ber. C 89.28 H 5.38 N 5.34
(524.7)	Gef. C 89.45 H 5.17 N 5.02

74) 1-(1'-Methyl-4,4'-bipyridin-1,1'-diio)-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienid-tetrafluoroborat (272a)

Eine Suspension von 1.15 g (7.8 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat^{126a} und 4.08 g (7.8 mmol) 271 wurde in 60 ml wasserfreiem Methylenchlorid unter N_2 2.5 h bei 0 °C gerührt. Dann wurde sie mit 200 ml Methylenchlorid und 50 ml Phosphatpufferlösung versetzt. Nach Schütteln wurde die organische Phase abgetrennt und mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wurde diese bis auf 30 ml eingeengt und dann vorsichtig mit Ether überschichtet, wobei ein dunkelgrüner Feststoff ausfiel, der über eine Umkehrfritte abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet wurde.

Ausb. 2.01 g (41%); grünes Pulver.

$C_{40}H_{31}BF_4N_2$	Ber. C 76.68 H 4.98 N 4.47
(626.5)	Gef. C 72.68 H 4.98 N 4.06

75) 1-(1'-Ethyl-4,4'-bipyridin-1,1'-diio)-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienid-tetrafluoroborat (272b)

Zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von 1.61 g (3.1 mmol) 271 in 12 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde eine Lösung von 0.70 g (3.7 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat^{126b} langsam getropft. Man ließ die Lösung auf 0 °C erwärmen und schüttelte dann mit eiskalter Phosphatpufferlösung aus. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser ausgeschüttelt, wieder von der wäßrigen Phase abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Mit Ether wurde ein grüner Feststoff ausgefällt; diese Prozedur

wurde mehrmals wiederholt.

Ausb. 0.87 g (44%); grünes Pulver, Schmp. 175 °C (Zers.).

$C_{41}H_{33}BF_4N_2$
(640.6)

Ber. C 76.88 H 5.19 N 4.37
Gef. C 73.25 H 5.33 N 4.06

76) 1,2,3,4-Tetracyan-5-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)-cyclopentadienid (273)

Eine Lösung von 0.16 g (0.5 mmol) Tetraethylammonium-1-amino-2,3,4,5-tetracyan-cyclopentadienid (71)⁸⁹ und 0.20 g (0.5 mmol) 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat²⁴¹ in 2 ml Diäthylenglykoldimethylether (Diglyme) wurde 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde ein Niederschlag mit Wasser ausgefällt. Die Suspension wurde noch bis zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der über Kaliumhydroxid getrocknete Rückstand (0.20 g) wurde aus 50 ml Methanol/5 ml Methylenchlorid umkristallisiert. Beim Stehenlassen der Lösung in einer Kristallisierschale schieden sich Kristalle ab. Ausb. 0.15 g (64%); gelbe Kristallsplitter, Schmp. 373 °C.

$C_{32}H_{17}N_5$
(471.5)

Ber. C 81.51 H 3.63 N 14.85
Gef. C 81.52 H 3.74 N 14.68

77) 4-Dimethylaminopyridinio-1-azo-(2',3',4',5'-tetracyan-cyclopentadienid (275)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 0.19 g (1.0 mmol) 5-Diazo-1,2,3,4-cyclopentadien-tetracarbonitril (274)⁸⁹ in 2 ml Acetonitril wurde eine Lösung von 0.13 g (1.1 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 2 ml Acetonitril langsam getropft, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Anschließend wurde der Feststoff abgesaugt und mit kaltem Acetonitril und dann mit Ether gewaschen.

Ausb. 0.30 g (95%); ockergelbes Pulver, Schmp. 135 °C (Zers.).

$C_{16}H_{10}N_8$
(314.3)

Ber. C 61.14 H 3.21 N 35.65
Gef. C 60.87 H 3.48 N 35.46

78) Tribrom-(N,N,N',N'-tetramethyl-S-thiuronio)-(1-pyridinio)-cyclopentadienid-tetrafluoroborat (278a)

a) 2.30 g (5.0 mmol) 247 und 0.66 g (5.0 mmol) N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff (277) wurden in 40 ml Acetonitril 45 min bei Raumtemp. gerührt, wobei sich ein Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt und mit 10 ml kaltem Acetonitril gewaschen. (Aufarbeitung des Feststoffs zu 278b siehe unten.) Die gesamte Acetonitrillösung wurde langsam zu 150 ml Ether unter Rühren getropft, wobei ein Feststoff ausgefällt wurde, der dann abgesaugt und mit Ether gewaschen wurde. Das orange-farbene Pulver wurde in Wasser gelöst und mit einer Natrium-tetrafluoroboratlösung (Überschuß) versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte unter N₂ abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet. Ausb. 1.20 g (41%); ockerfarbenes Pulver, Schmp. 163 °C (Zers.).

C ₁₃ H ₁₇ BBBr ₃ F ₄ N ₃ S	Ber. C 30.16	H 2.86	N 7.03
(597.9)	Gef. C 30.33	H 2.91	N 6.84

b) 2.30 g (5.0 mmol) 247 und 0.73 g (5.5 mmol) 277 wurden in 40 ml Acetonitril 45 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Lösung zu 100 ml Ether langsam getropft. Der ausgefällte Feststoff wurde abgesaugt und in das Tetrafluoroboratsalz übergeführt (siehe unter a)). Ausb. 2.78 g (93%); ockerfarbenes Pulver, Schmp. 163 °C (Zers.).

79) Tribrom-(N,N,N',N'-tetramethyl-S-thiuronio)-(1-pyridinio)-cyclopentadienid-tetrafluoroborat (278b)

Der unter 78)a) erhaltene Feststoff wurde in Wasser suspendiert und mit einer Natriumtetrafluoroboratlösung versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde nach 1stdg. Rühren abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet.

Ausb. 1.00 g (33%); orangefarbenes Pulver, Schmp. 158 °C (Zers.).

$C_{15}H_{17}Br_2F_4N_3S$ Ber. C 30.13 H 2.86 N 7.03
(597.9) Gef. C 30.01 H 2.81 N 7.06

80) Dibrom-[bis(N,N,N',N'-tetramethyl-S-thiouronio)]-(1-pyridinio)-cyclopentadienid-bis(tetrafluoroborat) (280)

2.30 g (5.0 mmol) 247 und 1.45 g (11.0 mmol) 277 wurden in 40 ml Acetonitril 30 min unter Rückfluß zum Sieden unter N_2 erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde zu 300 ml Ether unter Rühren getropft, wobei sich ein Niederschlag bildete, der nach Absaugen in wenig Wasser gelöst wurde. Dazu wurde Natriumtetrafluoroborat im Überschuß gegeben. Die Lösung wurde dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, die Lösung wurde dann mit Natriumsulfat getrocknet und bis auf wenige ml eingeeengt. Diese Lösung wurde zu 100 ml Ether langsam getropft. Der ausgefällte Feststoff wurde über eine Umkehrfritte unter N_2 abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 3.22 g (90%); gelbes Pulver, Schmp. 155 °C (Zers.).

$C_{20}H_{29}Br_2F_8N_5S_2$ Ber. C 32.59 H 3.97 N 9.50
(737.0) Gef. C 32.61 H 4.26 N 8.89

81) Brom-[tris(N,N,N',N'-tetramethyl-S-thiouronio)]-(1-pyridinio)-cyclopentadienid-tris(tetraphenylborat) (281)

0.92 g (2.0 mmol) 247 und 0.85 g (6.6 mmol) 277 wurden in 30 ml Acetonitril 2.5 h unter Rückfluß zum Sieden unter N_2 erhitzt. Die abgekühlte Lösung ließ man unter Rühren langsam zu 250 ml Ether tropfen, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde über eine Umkehrfritte unter N_2 abgesaugt. Das erhaltene Pulver löste man in wenig Wasser, und ließ die Lösung unter Rühren zu einer gesättigten wäßrigen Natriumtetraphenylboratlösung tropfen, wobei sich ein Niederschlag bildete. Dieser wurde über eine Umkehrfritte unter N_2 abgesaugt und so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis die Waschlösung bei Zugabe von Kaliumcarbonatlösung keine Trübung mehr zeigte. Der

im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknete Feststoff wurde in wenig Acetonitril gelöst. Diese Lösung ließ man unter Rühren langsam zu 250 ml Ether tropfen. Der ausgefällte Niederschlag wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen.

Ausb. 1.90 g (60%); gelbes Pulver, Schmp. 143 °C.

$C_{97}H_{101}Br_3N_7S_3$
(1573.5)

Ber. C 74.04 H 6.47 N 6.23

Gef. C 74.13 H 6.62 N 6.24

82) 1,2,3,4-Tetrakis(N,N,N',N'-tetramethyl-S-thiouronio)-5-(1-pyridinio)-cyclopentadienid-tetrabromid (282a)

Eine Lösung von 2.30 g (5.0 mmol) 247 und 3.30 g (25.0 mmol) 277 in 50 ml Acetonitril wurde 3.5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der orangebraunen Lösung wurde diese zu 300 ml Ether getropft, wobei sich ein Niederschlag bildete. Der gelbe Feststoff wurde über eine Umkehrfritte unter N_2 abgesaugt und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Ausb. 3.42 g (90%); hellgelbes Pulver.

$C_{25}H_{41}Br_4N_7$
(759.2)

83) 1,2,3,4-Tetrakis(N,N,N',N'-tetramethyl-S-thiouronio)-5-(1-pyridinio)-cyclopentadienid-tetrakis(tetraphenylborat) (282b)

Eine Lösung von 1.38 g (3.0 mmol) 247 und 1.98 g (15.0 mmol) 277 wurden in 40 ml Acetonitril 2.5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde langsam zu 200 ml Ether getropft, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete, der anschließend über eine Umkehrfritte unter N_2 abgesaugt wurde (282a). 282a wurde in wenig Wasser gelöst und unter Rühren in eine konz. Natriumtetraphenylboratlösung getropft. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Trübung mehr mit Kalium-

chloridlösung ergab. Nach Trocknen über Kaliumhydroxid wurde das Pulver noch mehrmals mit Ether gewaschen.

Ausb. 4.08 g (70%); hellgelbes Pulver, Schmp. 140 °C (Zers.).

$C_{126}H_{133}B_4N_9S_4$
(1944.9)

Ber.	C 77.81	H 6.89	N 6.48
Gef.	C 78.88	H 6.87	N 6.55

84) 3,4-Dibrom-2,5-bis(dicyanmethylen)-1-(1-pyridinio)-3-cyclopenten-1-id (286)

2.30 g (5.0 mmol) 247 und 0.65 g (5.0 mmol) Tetracyanethylen wurden in 25 ml Dimethylformamid 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt und mit 150 ml warmem Isopropanol und dann mit Ether gewaschen.

Ausb. 0.95 g (44%); feinste schwarzviolette Nadelchen, Zers. < 350 °C (Lit.^{19f} Zers. ab 280 °C).

$C_{16}H_5Br_2N_5$
(427.1)

c) Literaturverzeichnis

- 1) bis 239) Siehe unter Abschnitt E, S. 269- 287.
- 240) W.B. Smith, W.H. Watson und S. Chiranjeevi, J. Am. Chem. Soc. 89, 1438 (1967).
- 241) K. Dimroth, C. Reichardt und K. Vogel, Org. Synth. 49, 121 (1969).
- 242) Pyryliumsalze allgemein:
- a) K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 (1960).
- b) A.T. Balaban in Studies in Organic Chemistry (R.B. Mitra, N.R. Ayyangar, V.N. Gogte, R.M. Acheson und N. Cromwell), Bd. 3, S. 79, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1979.
- c) A.R. Katritzky und C.M. Marson, Angew. Chem. 96, 403 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 420 (1984).
- 243) a) R.M. Kellog, Tetrahedron 32, 2165 (1976).
- b) R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwinski, L. Xingya, G. Mloston, J.R. Moran und A. Pröbstl, Bull. Soc. Chim. Belg. 93, 511 (1984).
- 244) P. Gronski und K. Hartke, Chem. Ber. 111, 272 (1978).
- 245) K. Dietz, H.J. Keller, D. Nöthe und D. Wehe, J. Am. Chem. Soc. 104, 7581 (1982).
- 246) Die Röntgenstrukturanalyse wurde von R. Dhein und R. Merten, Bayer AG, Leverkusen, durchgeführt.
- 247) H. King und L.L. Ware, J. Chem. Soc. 1939, 873.

LEBENS LAUF

Name: Thomas Geßner

Geburtsdatum: 7. Februar 1955

Geburtsort: Balduinstein/Lahn

Eltern: Heinrich Geßner, Bauingenieur
Margarete Geßner, geb. Gilsbach

Schul Ausbildung: April 1961: Eintritt in die Volksschule in
Balduinstein
April 1965: Übertritt in das altsprachliche
Gymnasium der Tilemannschule in Limburg
Juni 1973: Abitur

Wehrdienst: Okt. 1973 bis Sept. 1975

Studium: Okt. 1975: Beginn des Chemiestudiums an der
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
Sept. 1978: Diplom-Vorprüfung
Okt. 1978: Wechsel an die Ludwig-Maximilians-
Universität in München
Feb. 1981: Diplom-Hauptprüfung
Mai 1981 bis Jan. 1982: Diplomarbeit unter
Anleitung von Professor Dr. Rudolf Gompper
Juni 1982 bis Juni 1986: Dissertation unter
Anleitung von Professor Dr. Rudolf Gompper

Berufstätigkeit: Juni 1982 bis Mai 1986: Tätigkeit als teilzeit-
beschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am
Institut für Organische Chemie
seit März 1985: Mithilfe bei einem Forschungs-
vorhaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft
als wissenschaftlicher Angestellter an dem-
selben Institut

